

УЧЕБНИКЪ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

6  $\frac{12}{688}$

*В. Рихтер*  
УЧЕБНИКЪ

# НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПО НОВѢЙШИМЪ ВОЗЗРѢНІЯМЪ.

В. РИХТЕРА.

ПРОФЕССОРА БРЕСЛАВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Съ полнотипажамъ и спектральною таблицею.

ЧЕТВЕРТОЕ ИЗДАНИЕ ИЗМѢНЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Товарищества «Общественная Польза».

БОЛЬШАЯ ПОДЪЯЧЕСКАЯ Ж 39.

1880.

## ПРЕДИСЛОВІЕ КЪ ПЕРВОМУ ИЗДАНІЮ.

Въ то время какъ въ нашей химической литературѣ имѣется нѣсколько оригинальныхъ и переводныхъ сочиненій по органической химіи, отсутствіе учебника по минеральной химіи крайне ощутительно. Неудовлетворительность и частью непримѣняемость къ нашимъ условіямъ большинства иностранныхъ сочиненій по этой отрасли науки доказывается уже тѣмъ, что ни одно изъ многочисленныхъ, появившихся въ послѣднее время, нѣмецкихъ и французскихъ изданій не было переведено на русскій языкъ. Во всѣхъ ихъ преобладаетъ чисто описательный характеръ и развита почти только одна фактическая сторона явленій. Общіе выводы, обобщенія и теоріи изложены обыкновенно чисто догматическимъ образомъ, и то не вполне удовлетворительно, въ болѣе или менѣе пространныхъ введеніяхъ, которыя непонятны для начинающаго, а по догматической формѣ легко возбуждаютъ въ немъ ложное представленіе о законченности наукъ, препятствуя тѣмъ самымъ критическому самостоятельному отношенію къ наукѣ. Одинъ только учебникъ англичанина Роско, извѣстный у насъ въ русскомъ переводѣ, составленъ вполне педагогично, но по элементарности своей недостаточно научно выполняетъ программу.

Между тѣмъ химическая наука далеко ушла отъ первоначальнаго ея узко-практическаго направленія; изъ науки описательной она превратилась въ науку умозрительную, основанную на наиболѣе отвлеченныхъ понятіяхъ. Притомъ отвлеченіе и эмпиризмъ такъ тѣсно связаны въ ней какъ ни въ одной наукѣ. На этой тѣсной связи основано признанное теперь общеобразовательное значеніе изученія химіи.

Исходя отъ простыхъ фактовъ, воспроизведеніе которыхъ въ наглядныхъ опытахъ развиваетъ наблюдательность, въ химіи выводятся правила и законы. Для объясненія которыхъ дѣлаются отвлеченныя гипотезы и строятся теоріи; изъ нихъ путемъ дедукціи снова выводятся факты, которые требуютъ провѣрки въ новыхъ осязательныхъ опытахъ, подтверждающихъ или измѣняющихъ отвлеченія. Такимъ образомъ постепенно расширяется об-

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 8 апрѣля 1880 года.

54882-50

ласть и слугается знаніе науки, болѣе или менѣе полное, но никогда незаконченное.

Доставить начинающему возможность вникнуть въ этотъ поучительный процессъ сложенія химической науки, по естественнo—научному, индуктивному методу, возбудить этимъ его интересъ и развить въ немъ самодѣятельность при изученіи химіи—такова была программа предлагаемаго учебника.

При обиліи фактическаго матеріала, столь затруднительнаго для изучающаго химію, необходимо по возможности связать отдѣльные факты, указать на взаимныя ихъ отношенія, и подвести ихъ подъ общіе взгляды и обобщенія, доставляя такимъ образомъ изучающему возможность свободнаго кругозора. Предполагаю, что это достигается тою классификаціею и группировкою матеріала, которая принята мною въ этомъ учебникѣ. При тѣсной связи физическихъ явленій съ химическими, я счелъ также полезнымъ нѣсколько обстоятельнѣе указать на тѣ новыя обобщенія физики, которыя касаются также и химіи.

Касаясь только вкратцѣ болѣе важныхъ и новыхъ примѣненій химіи къ практикѣ, я старался по возможности ясно и наглядно изложить лежащія въ основаніи научной химіи отвлеченныя понятія объ атомахъ, молекулахъ и молекулярныхъ объемахъ, объ атомности, химическомъ строеніи и періодичности элементовъ. Притомъ эти отвлеченія, выведенныя индуктивнымъ путемъ, выставлены не какъ нѣчто законченное, но какъ заключенія неизбежно вытекающія изъ современнаго развитія науки и требующія дальнѣйшей разработки и новыхъ обобщеній.

Особенно широкое примѣненіе и развитіе отведено было въ этомъ учебникѣ понятію о *периодичности элементовъ*, которое установлено было Д. Менделѣевымъ и развито имъ въ его капитальномъ сочиненіи «Основы химіи». Понятіе это, по моему мнѣнію, значительно развиваеетъ и обобщаеетъ многія фактическія и теоретическія представленія и несомнѣнно сильно повліяетъ на дальнѣйшее развитіе химіи; этимъ, какъ мнѣ кажется, оправдывается введеніе его и въ элементарный учебникъ.

Новая-Александрія, 1 іюня 1874 г.

В. Рихтеръ.

## О Г Л А В Л Е Н І Е.

### ВВЕДЕНІЕ.

Химическія явленія 1. Химическіе элементы 4. Законъ сохраненія вещества 5. Законъ сохраненія силъ и химическая энергія 6. Условія химическаго взаимодѣйствія 8. Химическіе знаки и формулы 9.

### СПЕЦІАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Классификація элементовъ 13.

Водородъ 14. Очищеніе и высушиваніе газовъ 17. Приборы для выдѣленія и собиранія газовъ 17. Сжатіе газовъ 21.

#### Группа галоидовъ 24.

Хлоръ 24. Бромъ 28. Іодъ 30. Фгоръ 31. Общая характеристика галоидовъ 32.

Соединенія галоидовъ съ водородомъ 33.

Хлороводородъ 33. Бромоводородъ 38. Іодоводородъ 39. Фтороводородъ 41. Общая характеристика галоидо-водородовъ 43.

Соединенія галоидовъ между собою 45.

*Вѣсовыя отношенія при соединеніи элементовъ. Законъ постоянныхъ пропорцій. Атомистическая гипотеза 45.*

*Удельные веса газообразныхъ тѣлъ. Объемныя отношенія при ихъ соединеніи. Атомно-молекулярная теорія 49.*

#### Группа кислорода 60.

Кислородъ 60. Озонъ 65. Аллотропическія модификаціи, изомерія 68.

Соединенія кислорода съ водородомъ. Вода 69. Диссоціація 75. Количественный составъ воды, атомный вѣсъ кислорода 76. Перекись водорода 81.

Сѣра 86. Соединенія сѣры съ водородомъ: Сѣроводородъ 90. Многосѣрный водородъ 93. Соединенія сѣры съ хлоромъ 94. Селенъ 96. Селенистый водородъ 97. Теллуръ 97.

### Группа азота 99.

Азотъ 99. Воздухъ 101. Вѣсовой и объемный составъ воздуха 103. Измѣреніе газовъ 105. Диффузія газовъ 107. Соединенія азота съ водородомъ. Амміакъ 109. Составъ амміака и атомный вѣсъ азота 114. Гидроксиламинъ 116. Соединеніе азота съ галоидами 117. Фосфоръ 118. Соединеніе фосфора съ водородомъ 121. Соединенія фосфора съ галоидами 124. Мышьакъ 127. Мышьяковистый водородъ 129. Способъ Марша для открытія мышьяка 130. Соединенія мышьяка съ галоидами 131. Сурьма 132. Хлористая сурьма 133. Ванадій, Ніобій и Танталъ 135. Сопоставленіе элементовъ группы азота 135.

### Группа углерода 137.

Углеродъ 137. Соединенія углерода съ водородомъ 139. Болотный газъ 139. Частичная формула болотнаго газа, атомный вѣсъ углерода 140. Водородистый этилъ 141. Этиленъ 142. Ацетиленъ 142. Природа пламени 143. Соединеніе углерода съ галоидами 147. Кремній 148. Водородистый кремній 149. Хлористый кремній 150. Фтористый кремній 151. Олово 153. Четырех-хлористое олово 154. Двуххлористое олово 155.

*Атомы и молекулы 156. Установленіе частичной формулы по химическимъ реакціямъ 158. Атомность элементовъ и химическое строеніе 159.*

### Кислородныя соединенія металлоидовъ.

#### Кислородныя соединенія галоидовъ 170.

Кислородныя соединенія хлора 171. Окись хлора и хлорноватистая кислота 171. Хлористый ангидридъ и хлористая кислота 172. Хлорноватая окись 173. Хлорноватая кислота 173. Хлорная кислота 174. Кислородныя соединенія брома и іода 175.

Кислородныя соединенія элементовъ группы сѣры 177. Кислородныя соединенія сѣры 178. Сѣрнистый ангидридъ 178. Сѣр-

листая кислота 181. Сѣрный ангидридъ 182. Сѣрная кислота 182. Двусѣрная кислота 187. Хлорагидриды сѣрной кислоты 188. Политіоновыя кислоты 189. Сѣрноватистая кислота 189. Кислородныя соединенія селена и теллура 191.

#### Кислородныя соединенія элементовъ группы азота 193.

Кислородныя соединенія азота 194. Азотная кислота 194. Азотный ангидридъ 197. Азотистые ангидридъ и кислота 198. Двуокись азота 199. Окись азота 201. Закись азота 204. Кислородныя соединенія фосфора 205. Фосфорноватистая кислота 206. Фосфористые ангидридъ и кислота 207. Фосфорная кислота 208. Пирофосфорная кислота 209. Метафосфорная кислота 209. Фосфорный ангидридъ 210. Галоидангидриды фосфорныхъ кислотъ 211. Соединенія фосфора съ сѣрою 212. Кислородныя соединенія мышьяка 213. Мышьяковистый ангидридъ и кислота 213. Мышьяковый ангидридъ и кислота 215. Соединенія мышьяка съ сѣрою 215. Сульфосоли 216. Кислородныя соединенія сурьмы. Окись сурьмы 218. Сурьмяная кислота 219. Соединенія сурьмы съ сѣрою 220.

#### Кислородныя соединенія элементовъ группы углерода 221.

Кислородныя соединенія углерода 222. Угольный ангидридъ 222. Окись углерода 226. Соединенія углерода съ сѣрою 228. Синеродистыя соединенія 229. Кислородныя соединенія кремнія 230. Діализъ 231. Коллоиды и кристаллоиды 233. Силикаты 233. Кислородныя соединенія олова 234. Закись олова 234. Оловянная кислота 235. Сѣрнистыя соединенія олова 236. Титанъ, Цирконій, Торій 237. Боръ 239. Хлористый боръ 240. Фтористый боръ 241. Борная кислота 241.

*Періодическая система элементовъ 243. Законъ періодичности 243. Таблица элементовъ 247. Связь между атомностью и періодичностью 249.*

### МЕТАЛЛЫ.

Физическія свойства металловъ 253. Атомные объемы 254. Теплоемкость элементовъ и теплотные лавы 256. Изоморфизмъ 260.

**Химическія свойства металловъ:** Сплавы 262. Галондныя соли 264. Окислы и гидраты 264. Соли 267. Дѣйствіе металловъ на соли 270. Электролизъ солей 271. Взаимодѣйствіе солей 274.

### Группа щелочныхъ металловъ 277.

**Калій** 279. Окись калія 281. Гидратъ калія 281. Хлористый калій 282. Бертолетова соль 284. Сѣрнокаліевова соль 285. Селитра 286. Порохъ 287. Поташъ 288. Растворимое стекло 289. Сѣрнистый калій 289. Реакціи солей калія 290.

**Рубидій и цезій** 291.

**Натрій** 291. Гидратъ натрія 293. Хлористый натрій 293. Сѣрнонатріевова соль 295. Пересыщенные растворы 296. Сѣрноватистонатріевова соль 297. Сода 298. Азотно-натріевова соль 301. Фосфорно-натріевыя соли 301. Бура 303. Реакціи солей натрія 304.

**Литій** 304.

**Аммоніевыя соединения** 304. Нашатырь 305. Углеаммоніевова соль 306. Фосфорная соль 307. Сѣрнистый аммоній 308.

### Группа щелочно-земельныхъ металловъ 309.

**Кальцій** 310. Окись кальція 311. Известь 311. Гидравлическіе цементы 312. Хлористый кальцій 312. Плавыковъ шпатъ 313. Бѣлильная известь 313. Гипсъ 315. Фосфорныя соли 316. Углекальціевова соль 317. Стекло 318. Сѣрнистый кальцій 318.

**Стронцій** 320.

**Барій** 321. Перекись барія 322. Тяжелый шпатъ 322. Реакціи солей щелочно-земельныхъ металловъ 323.

### Металлы магниевой группы 324.

**Магній** 325. Магnezія 326. Хлористый магній 327. Сѣрномагневова соль 327. Двойныя соли 328. Углемагневова соль 329. Реакціи солей магнія 329.

**Бериллій** 330.

**Цинкъ** 331. Цинковыя бѣла. 332. Цинковый купоросъ 333. Гальмей 333.

**Кадмій** 334.

### Ртуть 337.

Амальгамы 333. Окисныя соединения ртути 340. Закисныя соединения ртути 342.

### Мѣдь, серебро, золото 345.

Общая характеристика 345. Типы соединений 347.

**Мѣдь** 348. Закисныя соединения мѣди 350. Окисныя соединения мѣди 352. Сплавы мѣди 353.

**Серебро** 356. Металлургія серебра 356. Окись серебра 358. Хлористое серебро 360. Фотографія 361. Азотно-серебряная соль 361. Серебрение 362.

**Золото** 363. Закисныя соединения золота 365. Окисныя соединения золота 366.

### Свинецъ 368.

Типы свинцовыхъ соединений 370. Глетъ 371. Перекись свинца 371. Свинцовый купоросъ 372. Свинцовыя бѣла 373.

### Висмутъ 374.

Висмутова кислота 376.

### Металлы алюминіевой группы 377.

Общая характеристика 377. Типы соединений 378.

**Алюминій** 379. Хлористый алюминій 381. Глиноземъ 382. Алюминаты 384. Квасцы 385. Фарфоръ 387. Ультрамаринъ 387.

**Галлій** 390. Индій 391. Таллій 392.

Церитовые и гадолинитовые металлы 395.

### Группа хрома 396.

**Хромъ** 397. Закисныя соединения хрома 398. Окисныя соединения хрома 399. Хромовыя квасцы 400.

Соединения хромовой кислоты 401. Хромпикъ 403. Хлорангидриды хромовой кислоты 405.

**Молибденъ** 406. Вольфрамъ 408.

**Уранъ** 409. Соединения закиси урана 410. Соединения окиси урана 410.

**Марганецъ** 411.

Соединения закиси марганца 413.

Соединения окиси марганца 414. Кислотныя соединения марганца 416.

### Группа желѣза 419.

**Желѣзо** 420. Соединения закиси желѣза 424. Соединения окиси желѣза 426. Соединения желѣзной кислоты 429. Синеродистыя соединения желѣза 429.

**Кобальтъ** 433. Соединения закиси кобальта 433. Соединения окиси кобальта 435. Кобальтаковыя соединения 435. Синеродистыя соединения 436.

**Никкель** 436.

### Платиновые металлы 438.

Рутеній и осмій 441.

Родій и палладій 442.

Палладій 443. Платина 445.

### Спектральный анализъ 448.

## ВВЕДЕНІЕ.

---

Разсматривая окружающую насъ природу, мы замѣчаемъ безчисленное множество разнообразныхъ *предметовъ* или *тѣлъ*. Изученіе внѣшняго и внутренняго вида этихъ тѣлъ, и классификація ихъ по сходственнымъ и отличительнымъ признакамъ, — составляетъ предметъ *описательныхъ естественныхъ наукъ*: минералогіи и геогнозіи, систематической ботаники и зоологіи, анатоміи и другихъ. При болѣе внимательномъ наблюденіи встрѣчаемыхъ въ природѣ предметовъ, мы замѣчаемъ однако, что они со временемъ претерпѣваютъ разнообразныя, болѣе или менѣе коренныя измѣненія и превращенія; минералы образуются, кристаллизуются и снова распадаются, — растенія и животныя зарождаются, растутъ и подвергаются гніенію и разложенію. Эти измѣненія веществъ, совершающіяся во времени, называются *явленіями*. Изученіе явленій, установленіе законностей, по которымъ они происходятъ, разъясненіе причинъ, обуславливающихъ ихъ, составляетъ предметъ *умозрительныхъ естественныхъ наукъ*: *физики* и *химіи*, смотря по природѣ этихъ явленій.

Хотя въ природѣ нѣтъ рѣзкихъ границъ, а вездѣ замѣчаются постепенные переходы и промежуточные члены, мы однако довольно ясно можемъ различать двоякаго рода явленія. Нѣкоторые явленія суть только внѣшнія, совершающіяся безъ внутренняго кореннаго измѣненія природы вещества. Такъ напр. вода, нагрѣваясь, превращается въ паръ, который по охлажденіи снова сгущается въ воду и замерзаетъ въ ледъ. Въ этихъ трехъ состояніяхъ — въ твердомъ, жидкомъ и газообразномъ, —

составъ или *вещество* воды или льда не измѣняется, вещественныя частицы не претерпѣли существеннаго измѣненія, только разстояніе и способъ движенія ихъ (сѣпленіе) измѣнились. Если мы станемъ натирать стеклянную палочку кускомъ сукна, то она пріобрѣтетъ способность притягивать легкія тѣла, к. т. кусочки бумаги. Повѣсивъ стержень изъ мягкаго желѣза въ вертикальномъ направленіи, мы замѣтимъ, что онъ современемъ сдѣлается магнитнымъ, притягиваетъ кусочки желѣза; дѣйствіемъ земнаго магнетизма онъ намагничивается. Въ этихъ случаяхъ наэлектризованное стекло, намагниченное желѣзо пріобрѣли нѣкоторыя новыя свойства; но въ остальныхъ свойствахъ, во внѣшнемъ видѣ и составѣ ихъ, не произошло никакого осязательнаго измѣненія—стекло осталось стекломъ, желѣзо—желѣзомъ. Вновь пріобрѣтенныя свойства даже со временемъ исчезаютъ, стекло теряетъ электричество, желѣзо—размагничивается. Всѣ эти явленія, которыя не сопровождаются измѣненіемъ природы вещества, называются *физическими явленіями*.

Разсмотримъ теперь явленія другаго рода. Извѣстно, что желѣзо, пролежавъ во влажномъ воздухѣ, ржавѣетъ. т. е. превращается въ красно-бурое тѣло, нисколько не похожее на желѣзо. Если смѣшать мелкія мѣдныя опилки съ сѣрнымъ цвѣтомъ (порошкообразной сѣрой), то получимъ зеленоватое, повидимому однообразное тѣло, такъ какъ простымъ глазомъ въ немъ нельзя различить ни *красныхъ* крупинокъ мѣди, ни *желтыхъ* сѣры. Если однако рассмотримъ его въ микроскопъ, мы ясно различимъ составныя части, которыя легко раздѣлить отмучиваніемъ. Это есть *механическая смѣсь*. Если же мы нагремъ эту смѣсь, тогда масса накаливается, и по охлажденіи получается черное спекшееся тѣло, нисколько не похожее ни на мѣдь, ни на сѣру, и въ которомъ микроскопомъ нельзя различить составныхъ частей. Взаимодѣйствіемъ сѣры и мѣди, взятыхъ въ опредѣленныхъ пропорціяхъ, произошло новое тѣло съ совершенно другими свойствами, называемое сѣрнистою мѣдью. Подобнымъ образомъ содержится смѣсь сѣры и желѣза или другихъ металловъ — получаемыя тѣла называются сѣрнистыми металлами.

Такое взаимодѣйствіе разнородныхъ тѣлъ происходитъ не только при нагреваніи, но во многихъ случаяхъ и при обыкновенной температурѣ. Растирая въ ступкѣ продолжительное время ртуть съ сѣрнымъ цвѣтомъ, получаемъ однородное черное тѣло — сѣрнистую ртуть. Весьма энергично происходитъ взаимодѣйствіе газобразнаго хлора съ различными металлами. Если мелко истолченную сурьму высыпать въ стеклянку наполненную хлоромъ, то происходитъ свѣтовое явленіе; каждая крупица сурьмы въ атмосферѣ хлора старается яркимъ блѣлымъ пламенемъ. Продуктомъ взаимодѣйствія твердой металлической сурьмы и газобразнаго желтаго хлора является безцвѣтная маслянистая жидкость, дымящаяся на воздухѣ—хлорная сурьма.

Всѣ эти явленія, при которыхъ наблюдается полное измѣненіе коренныхъ свойствъ дѣйствующихъ тѣлъ, называются *химическими*. *Химія* поэтому есть та часть естественныхъ наукъ, которая изучаетъ такія явленія, при которыхъ происходитъ существенное измѣненіе дѣйствующихъ тѣлъ.

Химическія явленія происходятъ только при непосредственномъ прикосновеніи разнородныхъ тѣлъ, тогда какъ при физическихъ явленіяхъ принимаютъ возможность взаимодѣйствія однородныхъ или разнородныхъ тѣлъ на разстояніи (притяженіе, магнетизмъ); при чемъ различаютъ еще *частичныя явленія*, которыя хотя и обнаруживаются при прикосновеніи однородныхъ или разнородныхъ тѣлъ, но не сопровождаются существенными измѣненіями ихъ свойствъ. Къ частичнымъ явленіямъ причисляютъ сѣпленіе, прилипаніе, капиллярность, диффузію, растворимость и другія явленія. Химическія явленія суть частичныя, и провести между ними границу весьма трудно, если не невозможно.

Въ предъидущихъ опытахъ мы видѣли явленія *химическаго соединенія*: изъ двухъ разнородныхъ тѣлъ образовались новыя однородныя тѣла. Существуютъ однако и обратныя явленія—*разложеніе* сложныхъ тѣлъ на болѣе простые. Если въ стеклянной, запаянной съ одного конца трубчкѣ наалить красную окись ртути, то она черезъ нѣкоторое время исчезаетъ; выдѣляется газъ, способный воспламенить тлѣющую лучину и называемый кислородомъ, а въ верхней части трубочки на стѣнкахъ отлагаются капельки металлической ртути. Изъ твердой

красной окиси ртути получаются, следовательно, два тѣла: газообразный кислородъ и жидкая ртуть. Мы поэтому должны заключить, что взятое тѣло заключаетъ въ себѣ, или состоитъ изъ двухъ составныхъ частей: изъ кислорода и ртути. Этотъ выводъ, получаемый путемъ разложения, *анализомъ*, легко подтвердить обратнымъ путемъ соединенія или *синтезомъ*. Стоитъ только нагрѣвать металлическую ртуть въ атмосферѣ кислорода, при температурѣ, лежащей нѣсколько ниже температуры разложения красной окиси ртути, то кислородъ исчезнетъ, поглощаясь ртутью, которая превращается въ красную окись ртути. Подобное прямое разложение сложнаго тѣла на его составныя части, при простомъ нагрѣваніи, происходитъ однако довольно рѣдко. Обыкновенно для разложения сложнаго тѣла прибѣгаютъ къ содѣйствію другаго тѣла, которое, соединяясь съ одною составною частью, отдѣляетъ другую въ свободномъ состояніи. Такъ, для разложения получаемой при одномъ изъ предыдущихъ опытовъ сѣрнистой ртути, ее накалываютъ съ желѣзными опилками; желѣзо, соединяясь съ сѣрою, образуетъ сѣрнистое желѣзо, а ртуть отдѣляется въ свободномъ состояніи.

Разлагая подобными способами всѣ извѣстныя намъ тѣла, мы наконецъ доходимъ до такихъ тѣлъ, которые никакимъ образомъ не удалось разложить на составныя части. Такія тѣла называются *простыми тѣлами* или *химическими элементами*. Вмѣстѣ съ тѣмъ эти тѣла не способны превращаться одно въ другое, а составляютъ, такъ сказать, предѣлъ химическаго превращенія. Такіхъ неразложимыхъ простыхъ или элементарныхъ тѣлъ извѣстно пока съ достаточной опредѣленностью 64; нѣкоторые изъ нихъ открыты только въ послѣднее время. Къ нимъ принадлежатъ всѣ *металлы*, к. т. желѣзо, мѣдь, ртуть, серебро и др. Другіе элементы не имѣютъ металлическаго вида и характера; они названы *металлоидами*, т. е. тѣлами, сходными съ металлами (въ отношеніи ихъ неразлагаемости) — правильнѣе было бы назвать ихъ «неметаллами». Къ нимъ принадлежатъ: сѣра, уголь, фосфоръ, хлоръ, кислородъ и другіе. Рѣзкой границы между металлами и металлоидами не существуетъ.

Черезъ соединеніе этихъ элементовъ между собою въ большемъ или меньшемъ количествѣ происходятъ всѣ извѣстныя намъ сложныя тѣла. Такъ, вода есть соединеніе двухъ газообразныхъ элементовъ, водорода и кислорода; а поваренная соль состоитъ изъ металла натрія и газообразнаго хлора. Эти элементы образуютъ не только доступную намъ земную кору, но входятъ также въ составъ другихъ небесныхъ свѣтилъ, — на сколько это выводится изъ изслѣдованія спектра испускаемыхъ ими свѣтовыхъ лучей (см. спектральный анализъ).

### Законъ сохранения вещества

Опредѣляя вѣсовые количества при химическомъ взаимодействіи тѣлъ, легко убѣдиться, что при всѣхъ превращеніяхъ, — при разложеніи сложнаго тѣла на элементы, и при соединеніи элементовъ въ сложныя тѣла, — никогда не замѣчается, на сколько это допускаетъ точность наблюденія, ни малѣйшей потери вещества. *Всѣ происходящихъ тѣлъ всегда равняется суммѣ вѣсовъ дѣйствующихъ тѣлъ*. Такому научному выводу повидому противурѣчатъ обыденныя явленія. Мы видимъ, что растенія зарождаются и вырастаютъ, увеличиваясь въ объемѣ и вѣсѣ. Но такое саморазмноженіе вещества есть только кажущееся. Внимательнымъ наблюденіемъ легко убѣдиться, что возрастаніе происходитъ только вслѣдствіе воспріятія зародышами различныхъ веществъ изъ почвы и воздуха. Обратнымъ явленіемъ представляется горѣніе, при чемъ вещества повидому уничтожаются. Но и тутъ точныя наблюденія показываютъ, что явленіе горѣнія представляетъ только превращеніе видимыхъ твердыхъ тѣлъ въ невидимыя газообразныя. Уголь и водородъ, обыкновенныя составныя части горючихъ веществъ, соединяясь при горѣніи съ кислородомъ воздуха, превращаются въ угольный газъ и водяной паръ, которые распространяются въ воздухѣ. Если мы соберемъ эти газообразные продукты горѣнія, то найдемъ, что вѣсъ ихъ не только не меньше вѣса сожженного вещества, но напротивъ, превышаетъ его вслѣдствіе присоединенія къ нему кислорода воздуха.

По этому при химических превращеніяхъ никогда не замѣчается потери вещества или новаго зарожденія его. Сложныя тѣла образуются и исчезаютъ, превращаясь въ другія соединенія; но вещество, въсь ихъ, никогда не пропадаетъ и не творится. Эта коренная истина, выражаемая въ *принципъ сохраненія или несоздаваемости вещества*, впервые ясно была установлена убѣдительными опытами, въ семидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтія, знаменитымъ французскимъ академикомъ Лавуазье. Только съ установленіемъ этого принципа положено было прочное основаніе научнаго развитія химіи.

### Законъ сохраненія силъ. Химическая энергія.

Наблюдаемая въ природѣ явленія обуславливаются причинами. *Последнюю причину* явленія называютъ *силою*, и для различнаго рода явленій принимаютъ различныя силы. Такими силами представляются: притяженіе и отталкиваніе, инерція, свѣтъ, тепло, электричество, спѣвленіе, химическое сродство, сила каталитическая и другія. Но эти названія выражаютъ только явленія, нисколько не объясняя ихъ. Нѣкоторыя изъ этихъ силъ даже вовсе не существуютъ; такъ, явленія инерціи обуславливаются только отсутствіемъ противодействующихъ силъ, а явленія притяженія, вѣроятно, объясняются вліяніемъ эфира, наполняющаго вселенную. Все, что мы знаемъ положительнаго относительно природы нѣкоторыхъ силъ—это то, что она состоитъ въ различнаго рода движеніяхъ и колебаніяхъ вещественныхъ частицъ. Относительно механической силы это очевидно, но и другія силы состоятъ въ частичныхъ движеніяхъ. Такъ, явленія свѣта объясняются колебаніями эфирныхъ частицъ, проницающихъ всѣ тѣла, а теплотныя явленія суть движенія наименьшихъ вещественныхъ частицъ. Точныя изслѣдованія, излагаемая въ физикѣ, показали, что различныя силы или движенія никогда не уничтожаются, но что онѣ способны превращаться одна въ другую. Движенія или колебанія одного рода переходятъ въ движенія другаго рода. Такъ, пуля, остановленная на лету, нагревается—видимое движеніе всей массы превратилось въ невидимое

движеніе частицъ, называемое теплотою. Теплотныя же движенія могутъ переходить въ механическія, въ свѣтотыя, въ электрическія — и наоборотъ. При этихъ взаимныхъ переходахъ различныхъ силъ всегда замѣчается полная эквивалентность ихъ количества; если движеніе массы (механическая работа), прекращаясь, превращается въ опредѣленное количество тепла, то, наоборотъ, это количество тепла способно производить подобную же механическую работу — *механический эквивалентъ* тепла, свѣта, электричества. Эти соотношенія выражаются въ *принципъ сохраненія или вѣчности силъ*, по которому силы, или движенія вещества, не исчезаютъ и не создаются—запасъ силы или энергіи во вселенной постояненъ.

Принципъ этотъ впервые ясно выведенъ былъ спекулятивнымъ путемъ въ 1842 году И. Р. Майеромъ, который первый также вычислилъ механической эквивалентъ тепла. Вслѣдъ за тѣмъ принципъ сохраненія силъ многократно подтвержденъ былъ опытомъ (Joule) и составляетъ теперь, вмѣстѣ съ принципомъ сохраненія вещества, прочное основаніе всякаго научнаго естествознанія.

При химическомъ взаимнодѣйствіи тѣлъ всегда проявляется тепло, а такъ какъ движенія одного рода могутъ только происходить изъ движеній другаго рода, то мы должны заключить, что химически дѣйствующія тѣла обладаютъ особеннымъ родомъ движенія, запасомъ силы, называемой *химическою энергіею*. Какъ при уничтоженіи механическаго движенія является тепло, точно такъ и при химическомъ взаимнодѣйствіи тѣлъ часть химической энергіи, присущей каждой вещественной частицѣ, превращается въ тепло (а также въ электричество и свѣтъ). При разложеніи же сложнаго тѣла на составныя части, поглощается тепло, превращаясь въ скрытое движеніе — въ химическую энергію. Такъ напр., одинъ килограммъ водорода, соединяясь съ 8-ю килограммами кислорода, выдѣляетъ количество тепла, способное произвести механическую работу въ  $34,462 \times 423,5 = 14.629,000$  килограммометровъ; при разложеніи же 9 кило воды на водородъ и кислородъ, поглощается то же самое количество тепла, а слѣдовательно, освободившіяся количества

водорода и кислорода должны содержать то же самое количество силы въ видѣ химической энергіи.

Но химическая энергія тѣлъ не есть только количественное явленіе, она обнаруживаетъ также качественныя различія. Хотя всѣ тѣла, а преимущественно элементы, обладаютъ химическою энергіею, но они неодинаково проявляютъ ее при взаимодѣйствіи. Нѣкоторыя тѣла легко соединяются, легко взаимодѣйствуютъ, другія же весьма трудно или вовсе не способны реагировать между собою. Причина такого явленія намъ пока неизвѣстна: ее обозначаютъ словомъ *химическое сродство*, и говорятъ, что тѣла, способныя соединяться между собою, *сродственны*; что они при соединеніи насыщаютъ свое сродство. Слово это однако выбрано не вполне правильно, такъ какъ, обыкновенно, тѣла наименѣе сходныя, обладаютъ наибольшею способностью къ взаимодѣйствію.

### Условія химическаго взаимодѣйствія.

Главное условіе проявленія химическаго сродства составляетъ непосредственное соприкосновеніе вещественныхъ частицъ. Между тѣмъ какъ физическія силы дѣйствуютъ на болѣе или менѣе далекомъ разстояніи (черезъ посредство эфира), химическія силы проявляются только на безконечно маломъ разстояніи. Такого тѣснаго прикосновенія въ большинствѣ случаевъ нельзя достигнуть механическимъ смѣшеніемъ твердыхъ веществъ. Растирая, напр., сухую смѣсь винной кислоты съ содою въ ступѣ, мы не можемъ добиться ихъ взаимодѣйствія. Если же къ этой смѣси прибавимъ немного воды, то химическая реакція проявится немедленно. Тѣсной смѣси частей въ жидкое состояніе — при раствореніи, или сплавленіи. Это условіе прежніе химики выражали правиломъ: *«corpora non agunt nisi fluida»*.

Но кромѣ тѣснаго прикосновенія, для взаимодѣйствія тѣлъ требуется еще опредѣленная температура и другія условія. Такъ напр., для приготовленія пороха, мелкую смѣсь селитры, сѣры и угля, смоченную водою, растира-

щающимися жерновами и затѣмъ сильно прессуютъ, — однако химическаго дѣйствія при этомъ не происходитъ. Но стоитъ только частичку смѣси нагрѣть до 300° Ц. или направить на нее электрическую искру, и химическое дѣйствіе проявится даже со взрывомъ. Механическое сдѣйствіе однородныхъ частицъ, весьма сильное въ твердыхъ тѣлахъ, противодѣйствуетъ химическому притяженію разнородныхъ частицъ. Такъ какъ теплота, дѣйствуя расширяющимъ образомъ, уменьшаетъ это сдѣйствіе частицъ, то понятно, что съ повышеніемъ температуры химическое притяженіе разнородныхъ частицъ способно преодолевать сдѣйствіе однородныхъ частицъ; подобно теплотѣ, дѣйствуютъ и свѣтовые и электрическія движенія. Съ другой стороны, химическое притяженіе между разнородными частицами сложныхъ веществъ бываетъ иногда столь слабо, что увеличивающіяся съ температурою теплотныя колебанія частицъ способны пересилить химическое притяженіе; тогда произойдетъ разложженіе сложнаго тѣла, и реакція пойдетъ въ другомъ направленіи. Высокою температурою, въ концѣ концовъ, всѣ сложныя соединенія можно разлагать на ихъ составные элементы (см. диссоціація). Кромѣ того, на эти явленія весьма важное вліяніе имѣетъ то обстоятельство, что элементы, какъ и сложныя тѣла, состоятъ изъ нѣсколькихъ связанныхъ между собою частичекъ (атомовъ), взаимное сродство которыхъ предварительно должно быть разъединено, для того чтобы допустить взаимодѣйствіе разнородныхъ частичекъ. Совокупностью этихъ вліяній управляются сложныя явленія, наблюдаемая при химическомъ взаимодѣйствіи. Законность этихъ качественныхъ явленій весьма трудно поддается изслѣдованію; то что пока выяснилось относительно ихъ, мы рассмотримъ въ послѣдующемъ, при частныхъ случаяхъ. Количественныя же отношенія, при взаимодѣйствіи тѣлъ, при соединеніи элементовъ, выяснены весьма положительно, обставлены уже многими законностями, отвлеченіями и теоріями, и составляютъ главную часть теперешнихъ нашихъ химическихъ знаній.

### Химическіе знаки и формулы.

Въ наукѣ принято для краткости и удобства изображать химическіе элементы начальной буквою ихъ латинскаго названія. Такъ водородъ обозначаютъ черезъ букву Н, отъ слова *Hydrogenium*, азотъ—черезъ букву N отъ *Nitrogenium*. Когда нѣсколько элементовъ имѣютъ одинаковыя начальныя буквы, то присоединяютъ еще вторую букву. Такъ Na обозначаетъ *натрій*—*Natrium*, Ni—*никкель*, Hg—*ртуть*, *Hydrargyrum*. Кромѣ того, эти буквы выражаютъ еще опредѣленные вѣсовыя количества—ихъ относительныя атомныя вѣса. Приводимъ здѣсь списокъ извѣстныхъ по нынѣ 64 элементовъ съ ихъ химическими знаками и латинскими названіями, въ тѣхъ случаяхъ когда послѣднія значительно разнятся отъ русскихъ:

Названія	Зна- ки	Атом. числа	Названія	Зна- ки	Атом. числа
Азотъ, <i>Nitrogenium</i> . .	N	14	Лантанъ . . . . .	La	139
Алюминій . . . . .	Al	27,3	Литій . . . . .	Li	7
Барій . . . . .	Ba	136,8	Магній . . . . .	Mg	24
Боръ . . . . .	B	11	Марганецъ, <i>Manganum</i> . . . . .	Mn	54,8
Бериллій или глицій .	Be	9,2	Молибденъ . . . . .	Mo	96
Бромъ . . . . .	Br	79,7	Мышьякъ, <i>Arsenium</i> . . . . .	As	75
Ванадій . . . . .	V	51,2	Мѣдь, <i>Cuprum</i> . . . . .	Cu	63,3
Висмутъ, <i>Bismuthum</i> .	Bi	210	Натрій . . . . .	Na	23
Водородъ, <i>Hydrogenium</i> . . . . .	H	1	Никкель . . . . .	Ni	58,6
Вольфрамъ . . . . .	W	184	Ниобій . . . . .	Nb	94
Галлій . . . . .	Ga	69	Олово, <i>Stannum</i> . . . . .	Sn	117,8
Дидимъ . . . . .	D	144	Осмій . . . . .	Os	198
Желѣзо, <i>Ferrum</i> . . . .	Fe	56	Палладій . . . . .	Pd	106,3
Золото, <i>Aurum</i> . . . . .	Au	196,2	Платина . . . . .	Pt	196,7
Иттрий . . . . .	Y	89	Родій . . . . .	Rh	104
Индій . . . . .	In	113,4	Ртуть, <i>Hydrargyrum</i> . . . . .	Hg	200
Иридій . . . . .	Ir	192,7	Рубидій . . . . .	Rb	85,2
Йодъ . . . . .	J	126,5	Рутеній . . . . .	Ru	103,4
Кадмій . . . . .	Cd	112,6	Свинецъ, <i>Plumbum</i> . . . . .	Pb	206,4
Калій . . . . .	K	39	Селенъ . . . . .	Se	78
Кальцій, <i>Calcium</i> . . . .	Ca	40	Серебро, <i>Argentum</i> . . . . .	Ag	107,6
Кислородъ, <i>Oxygenium</i> . . . . .	O	16	Стронцій . . . . .	Sr	87,2
Кобальтъ . . . . .	Co	58,6	Сурьма, <i>Stibium</i> . . . . .	Sb	122
Кремній, <i>Silicium</i> . . . .	Si	28	Сѣра, <i>Sulphur</i> . . . . .	S	32
			Таллій . . . . .	Tl	204

Названія	Зна- ки	Атом. числа	Названія	Зна- ки	Атом. числа
Танталъ . . . . .	Ta	182	Хлоръ . . . . .	Cl	35,4
Теллуръ . . . . .	Te	128	Хромъ . . . . .	Cr	52,4
Титанъ . . . . .	Ti	48	Цезій . . . . .	Cs	132,5
Торій . . . . .	Th	234	Церій . . . . .	Ce	140
Углеродъ, <i>Carbogen</i> . . .	C	12	Цинкъ, <i>Zincum</i> . . . . .	Zn	65
Уранъ . . . . .	U	240	Цирконій . . . . .	Zr	90
Фосфоръ, <i>Phosphor</i> . . .	P	31	Эрбій . . . . .	Er	170?
Фторъ, <i>Fluor</i> . . . . .	Fl	19			

Существованіе 4 другихъ элементовъ: Тербія, Девія, Филиппія и Дедиція подлежатъ еще сомнѣнію.

Сложныя тѣла, происходящія соединеніемъ элементовъ, обозначаютъ, сопоставляя знаки ихъ составныхъ элементовъ, и называютъ эти знаки ихъ *химическими формулами*. Такъ поваренная соль, соединеніе хлора и натрія, выражается формулою NaCl; окись ртути, соединеніе кислорода со ртутью, имѣетъ формулу HgO; сѣрнистое желѣзо—формулу FeS; хлорноватистая кислота, соединеніе хлора, кислорода и водорода—формулу ClOH.

Эти знаки, вмѣстѣ съ тѣмъ, выражаютъ также опредѣленные вѣсовыя пропорціи, опредѣленные количества, отнесенныя къ водороду, принятому за единицу. Такъ Н обозначаетъ одну часть по вѣсу водорода, Cl—35,4 частей хлора, Na—23 части натрія. Поэтому формула NaCl обозначаетъ соединеніе 23 частей натрія и 35,4 частей хлора. Значеніе этихъ опредѣленныхъ чиселъ выяснится въ послѣдствіи; они обозначаютъ относительныя атомныя вѣса элементовъ.

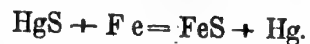
Если, въ составъ сложнаго соединенія, элементы входятъ въ количествѣ нѣсколькихъ вѣсовыхъ пропорцій, то это обозначаютъ цифрами, поставленными съ правой стороны (на верху или внизу) химическаго знака:



Первая формула, изображающая составъ сѣрной кислоты, выражаетъ, что послѣдняя состоитъ изъ двухъ про-

порцій водорода, одной пропорціи сѣры (32 частей) и изъ четырехъ пропорцій ( $= 4 \times 16$  вѣсовыхъ частей) кислорода.

Взаимодѣйствіе двухъ тѣлъ обозначаютъ знакомъ  $+$ , а происходящіе продукты присоединяютъ съ правой стороны, отдѣляя ихъ знакомъ равенства:



Это *химическое уравненіе* выражаетъ, что сѣрнистая ртуть, реагируя съ желѣзомъ, образуетъ сѣрнистое желѣзо и свободную ртуть. Въстѣ съ тѣмъ, такое уравненіе выражаетъ и вѣсовыя количества при данной реакціи: вѣсъ дѣйствующихъ тѣлъ равняется суммѣ вѣсовъ происходящихъ тѣлъ; каждое химическое уравненіе по этому есть выраженіе принципа сохраненія вещества.

## СПЕЦІАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### Классификація элементовъ.

Обыкновенно раздѣляютъ химическіе элементы на два класса, на металлы и металлоиды. Металлы имѣютъ металлическій видъ и хорошо проводятъ теплоту и электричество; металлоиды же не обладаютъ этими свойствами. Въ химическомъ отношеніи металлоиды способны соединяться съ водородомъ, образуя летучія, обыкновенно газообразныя соединенія, — металлы же обыкновенно не соединяются съ водородомъ. Кромѣ того металлоиды съ кислородомъ даютъ кислотные окислы, металлы же преимущественно щелочные или основныя. Далѣе при электролизѣ бинарныхъ соединеній металловъ съ металлоидами послѣдніе выдѣляются всегда на электроположительномъ полюсѣ, а металлы на электроотрицательномъ. Поэтому металлы обладаютъ болѣе основнымъ электроположительнымъ характеромъ, а металлоиды кислотнымъ электроотрицательнымъ. Однако строгое распредѣленіе элементовъ на эти двѣ группы невозможно; существуютъ элементы представляющіе по наружнымъ свойствамъ металлоиды, но тѣмъ не менѣе обнаруживающіе вполнѣ химическій характеръ металловъ — и наоборотъ. Такъ водородъ, газообразный элементъ, по химическимъ свойствамъ вполнѣ приближается къ металламъ; сурьма же, по наружному виду металлъ, весьма сходна съ металлоидами.

Поэтому гораздо лучше распредѣлить элементы по нѣкоторымъ естественнымъ группамъ, на основаніи аналогій ихъ химическаго содержанія.

Самая лучшая и единственно возможная классификація, обнимающая всѣ элементы, установлена была Д. Менделѣевымъ на основаніи ихъ атомнаго вѣса \*). По этой періодической системѣ свойства элементовъ представляются какъ періодическая функція ихъ атомнаго вѣса;—мы ее рассмотримъ въ послѣдствіи подробнѣе. Въ ней до значительной степени выражаются соотношенія элементовъ; въ нее входятъ и тѣ отдѣльныя естественныя группы, по которымъ мы ихъ рассмотримъ. Первая изъ этихъ группъ, обнимающая всѣ такъ называемые металлоиды и нѣкоторые металлы суть слѣдующія:

Фторъ	Кислородъ	Азотъ	Углеродъ
Хлоръ	Сѣра	Фосфоръ	Кремній
Бромъ	Селенъ	Мышьякъ	—
Іодъ	Теллуръ	Сурьма	Олово
		Висмутъ	

Водородъ не входитъ ни въ одну изъ этихъ естественныхъ группъ; соединяя въ себѣ характеръ металла и металлоида онъ представляетъ какъ бы типъ всѣхъ элементовъ. Боръ, причисляемый также къ металлоидамъ, стоитъ особнякомъ и нѣсколько различается отъ металлоидовъ.

### В о д о р о д ъ.

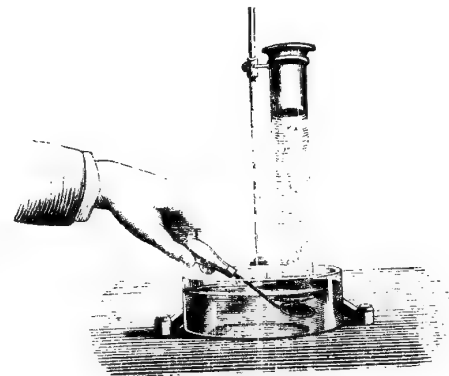


Водородъ (*Hydrogenium*), безцвѣтный газъ, въ свободномъ состояніи на земной поверхности встрѣчается только въ исключительныхъ случаяхъ (въ вулканическихъ газахъ), такъ какъ онъ съ кислородомъ воздуха легко соединяется; въ фотосферѣ же солнца и другихъ небес-

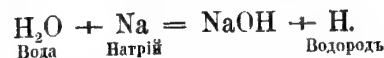
\*) Относительно участія Лотара Мейера при установленіи періодической системы мы отсылаемъ къ оригинальнымъ статьямъ.

ныхъ свѣтилъ находится въ громадномъ количествѣ. Въ связанномъ состояніи онъ заключается преимущественно въ водѣ и многихъ тѣлахъ растительнаго и животнаго происхожденія. Водородъ полученъ былъ уже въ 16-мъ столѣтіи Парацельземъ, но только въ 1781 году Уотъ и Кевендишъ показали, что при горѣніи онъ образуетъ воду.

**Полученіе.** Водородъ можетъ быть полученъ разложениемъ воды,—соединенія водорода съ кислородомъ. Разложение воды черезъ отнятіе кислорода достигается уже при обыкновенной температурѣ нѣкоторыми металлами, в. т. калиемъ и натріемъ. Опытъ производятъ слѣдующимъ образомъ. Кусочекъ натрія, обернутый въ металлическую сѣтку (для избѣжанія вспышки) вводятъ помощію щипцовъ подъ отверстіе стекляннаго цилиндра, наполненнаго водою и опрокинутого въ водяной ваннѣ (ф. 1). Тогда дѣйствіемъ натрія на воду выдѣляется водородный газъ, который, вытѣсняя воду, наполняетъ цилиндръ. Реакція идетъ по уравненію:



Фиг. 1.

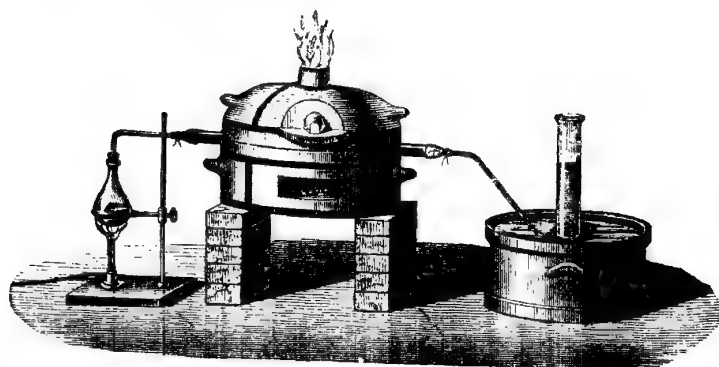


Тѣло NaOH, называемое жѣднымъ натромъ, растворяется въ водѣ.

Подобное же разложение воды производится нѣкоторыми металлами, в. т. желѣзомъ, при возвышенной температурѣ. Водяные пары заставляютъ проходить черезъ

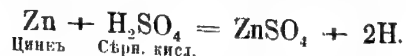
трубку, наполненную желѣзными стружками и накали-  
ную до красна (фиг. 2).

Тогда желѣзо, разлагая воду, соединяется съ кислоро-  
домъ воды; выдѣляемый водородъ собираютъ надъ водою.  
Въ этомъ опытѣ желѣзо можетъ быть замѣнено углемъ;  
тогда получается смѣсь водорода съ углекислымъ газомъ,  
который легко можетъ быть отдѣленъ известковою водою.  
Способъ этотъ, не дающій вполне чистаго газа, при-  
мѣняется иногда въ технику.



Фиг. 2.

Въ лабораторіяхъ водородъ обыкновенно добываютъ,  
дѣйствуя соляною или сѣрною кислотой на зерненный  
цинкъ:

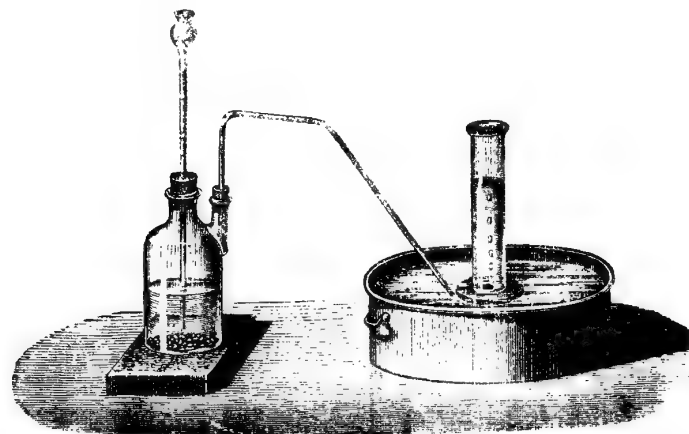


цинкъ      сѣрн. кислот.

Въ двугорлую стеклянку (фиг. 3) кладутъ нѣсколько  
зернаго цинку и приливаютъ черезъ трубку сѣрною  
кислоты, разведенной примѣрно тремя объемами воды;  
выдѣляющійся черезъ газоотводную трубку водородный  
газъ собираютъ надъ водою

Кромѣ вышеуказанныхъ способовъ, водородъ можетъ  
быть полученъ и многими другими, такъ н. п. разложе-  
ніемъ воды гальваническимъ токомъ, — или дѣйствіемъ  
раствора ѣдкаго кали на цинковыя или алюминіевыя  
опилки.

*Очищеніе и высушиваніе газовъ.* Для очищенія газовъ отъ веществъ,  
могущихъ увлекаться при ихъ выдѣленіи, пропускаютъ ихъ черезъ



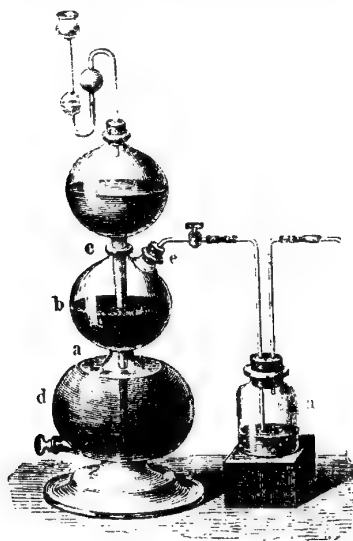
Фиг. 3.

дву- или трехгорлыя, такъ называемыя Вульфовы стеклянки (см.  
фиг. 17), содержащія воду или другія подходящія жидкости. Трубка  
вставленная въ среднее горло стеклянки, называемая предохра-  
нительною, служитъ для уравненія внутренняго давленія газа съ  
атмосфернымъ.

Газы выдѣляемые изъ водной жидкости всегда влажны. Когда  
требуется имѣть сухіе газы, то пропускаютъ ихъ черезъ трубки,  
прямыя или изогнутыя (см. фиг. 9), наполняемыя веществами спо-  
собными поглощать воду. Такими гигроскопичными тѣлами слу-  
жатъ ѣдкое кали, хлористый кальцій, сѣрная кислота; въ послѣ-  
днемъ случаѣ трубки наполняютъ кусками пемзы или стекла, ко-  
торые смачиваютъ сѣрною кислотой.

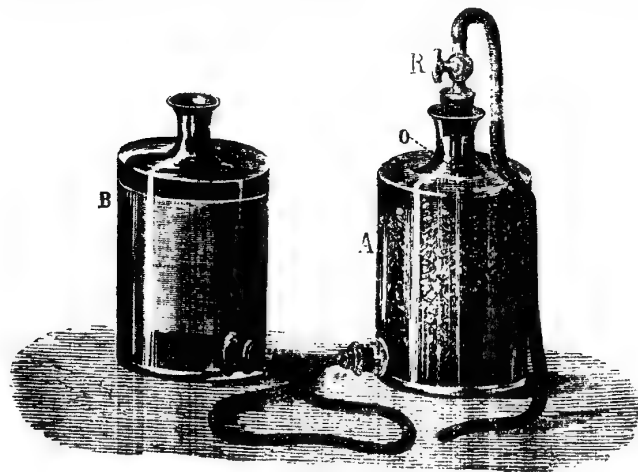
*Приборы для выдѣленія и собиранія газовъ.* Въ изображенномъ  
въ фигурѣ 3-й приборѣ, выдѣленіе газа идетъ безпрерывно до  
истощенія дѣйствующихъ тѣлъ. Во многихъ случаяхъ однако же-  
лательно управлять выдѣленіемъ газа по произволу. Для этого слу-  
жатъ разнаго рода приборы; самый употребительный изъ нихъ  
приборъ Киппа (фиг. 4). Онъ состоитъ изъ двухъ соединен-  
ныхъ между собою шаровъ *d* и *b*: въ верхнее отверстіе (*c*)  
шара *b* плотно вставляется шаръ оттянутый въ коническую трубку  
и служащій воронкою. Въ средній шаръ черезъ тубулусъ кладутъ  
цинкъ, а въ верхній наливаютъ сѣрною кислоты. Если затѣмъ  
отворить кранъ газоотводной трубки *e*, то воздухъ выходитъ,  
а жидкость изъ верхняго шара вливается въ шаръ *d*, и напол-  
нив его поднимается въ шаръ *b* и дѣйствуетъ на цинкъ. Тогда

начинается реакція выдѣленія водорода. Закрывая кранъ, мы заставляемъ газъ вытѣснять сѣрную кислоту изъ шара *b*, черезъ что прекратится и выдѣленіе водорода. Стяжка *a* служитъ для промыванія газа. Приборъ Киппа можетъ служить для полученія всѣхъ газовъ отдѣляющихся при обыкновенной температурѣ дѣйствіемъ жидкости на твердое тѣло.



Фиг. 4.

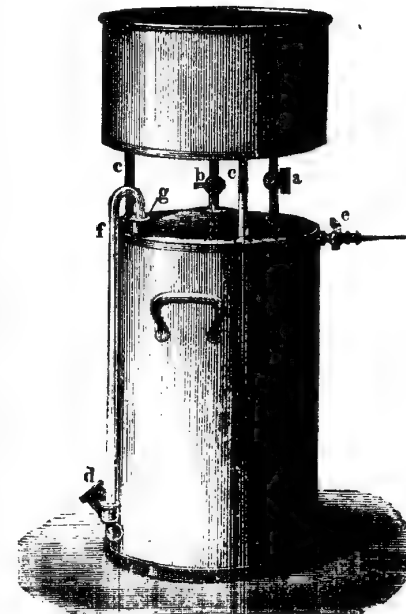
Открывъ кранъ, жидкость изъ стяжки *B* входитъ въ стяжку *A*, и



Фиг. 5.

начинается выдѣленіе газа; если же закрыть кранъ, то газъ обратно вытѣсняетъ жидкость и выдѣленіе прекращается.

Для собиранія и сохраненія газовъ служатъ разнаго рода газометры; самый употребительный газометръ Пепи (фигура 6), дѣлаемый изъ мѣдной или цинковой жести. Цилиндрический нижній закрытый сосудъ сообщается съ верхнимъ открытымъ сосудомъ трубками *a* и *b*, (трубки *c* и *c* служатъ только подпорами). Для собиранія газа предварительно требуется наполнить нижній сосудъ водою. Для этого наливаетъ воды въ верхній сосудъ и открываютъ кранъ *a* и *e*; тогда вода черезъ кранъ и трубку *a*, доходящую до дна цилиндра, вливается въ послѣдній, а воздухъ выходитъ черезъ кранъ *e*. Боковая стеклянная трубка *f*, сообщающаяся съ нижнимъ цилиндромъ, допускаетъ наблюденіе уровня воды. Когда цилиндръ наполненъ водою, то закрываютъ краны *e* и *a* (послѣдній воздухъ выпускаютъ черезъ кранъ *b*). Для наполненія его газомъ отвинчиваютъ крышку боковаго тулубуса *d* и вставляютъ черезъ него газопроводную трубку; газъ входитъ въ цилиндръ, а вода выливается черезъ тулубусъ.



Фиг. 6.

Кромѣ этого газометра употребляются еще многіе другіе; весьма удобно также для собиранія газовъ примѣнять каучуковые мѣшки.

**Физическія свойства.** Водородъ представляетъ безвѣтный газъ безъ запаха и вкуса. Онъ сильнѣе преломляетъ свѣтъ и обладаетъ болѣе значительной теплопроводностью, чѣмъ всѣ другіе газы, — въ чемъ проявляется его металлическій характеръ. Подвергнутый весьма низкой температурѣ ( $-140^{\circ}\text{C}$ .) и сильному давленію (600 атмосферъ) онъ сгущается въ жидкость, стальна-синяго цвѣта и непрозрачную, которая испаряясь даже способна затвердѣ-

вать (ср. сгущение газовъ, стр. 21). Поэтому въ жидкомъ состояніи водородъ походитъ на сплавленный металлъ или на жидкую ртуть.

Газообразный водородъ, подобно другимъ газамъ названнымъ постоянными, весьма малорастворимъ въ водѣ; 100 объемовъ ея растворяютъ только 1,9 объема водорода. Изъ всѣхъ извѣстныхъ намъ газовъ водородъ есть самый легкій; онъ въ 14,44 разъ легче воздуха, слѣдовательно удѣльный вѣсъ его отнесенный къ воздуху  $\frac{1}{14,44} = 0,06926$ . Однако удобнѣе отнести удѣльные вѣса газовъ къ водороду принятому за единицу. Если удѣльный вѣсъ газа отнесенный къ водороду = 1 выразить черезъ А, а удѣльный вѣсъ газа отнесенный къ воздуху черезъ D, то  $A = D \times 14,44$  и  $D = \frac{A}{14,44}$ .

Одинъ кубическій дециметръ или 1 литръ водорода при 0° Ц. и 760 миллиметрахъ атмосфернаго давленія, при широтѣ Парижа, вѣситъ 0,089578 гр., слѣдовательно 1 литръ воздуха будетъ вѣсить 1,2935 грамма.

Въ легкости водорода легко убѣдиться, наполнивъ имъ коллодиевый или каучуковый баллонъ; мыльные пузыри наполненные водородомъ также поднимаются въ воздухъ. Пользуясь легкостью водорода, его можно собирать вытѣсненіемъ воздуха въ цилиндръ опрокинутый отверстиемъ къ низу, а также переливать изъ нижняго цилиндра въ верхній (фигура 7). Такое раздѣленіе газовъ вслѣдствіе различной ихъ легкости только временное: вслѣдствіе диффузіи они затѣмъ скоро перемѣшиваются.

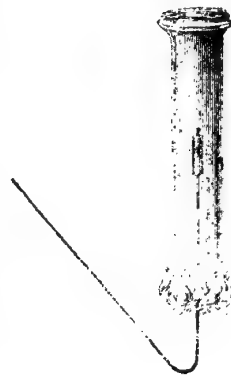
Фиг. 7.

По причинѣ своей легкости и подвижности водородъ быстро просачивается и диффундируетъ сквозь скважины, растительныя и животныя перелонки, каучукъ, а также чрезъ нѣкоторые накалинные металлы к. т. желѣзо, платину и палладій. Это зависитъ однако также отъ нѣкотораго химическаго сродства водорода къ этимъ тѣламъ; каучукъ, платина и палладій сгущаютъ и растворяютъ его.

*Сгущение газовъ.* Водородъ и нѣкоторые другіе газы (кислородъ, азотъ, окись углерода, окись азота, болотный газъ) считались не-сгущаемыми (*постоянные газы*), такъ какъ даже самымъ сильнымъ давленіемъ (выше 2000 атмосферъ) не удавалось сгустить ихъ въ жидкости. Только въ послѣднее время всѣ эти газы были превращены въ жидкое и даже твердое состояніе (Pictet въ Женевѣ и Saillietet въ Парижѣ). Обуславливалось это тѣмъ, что пренебрегали общимъ свойствомъ газовъ, называемымъ ихъ *критическою температурою* (Andrews) Всѣ газы, какъ это впервые наблюдено было надъ двуокисью углерода, показываютъ опредѣленные температуры, выше которыхъ они никакимъ давленіемъ не могутъ быть сгущаемы въ жидкое состояніе (срав. двуокись углерода). Обратно жидкости, при тѣхъ самыхъ температурахъ, подвергнутыя любому давленію, превращаются въ газы (*абсолютная температура кипѣнія* Менделѣева). Слѣдовательно для сгущенія газовъ, кромѣ давленія, требуется примѣнить возможно низкую температуру. Достигаютъ ее испареніемъ подъ насосами жидкой двуокиси углерода (—130°) или закиси азота (—140°); или же сгущенный газъ заставляютъ испаряться, при чемъ испареніемъ поглощается столь много тепла, что остальная часть газа превращается въ жидкость.

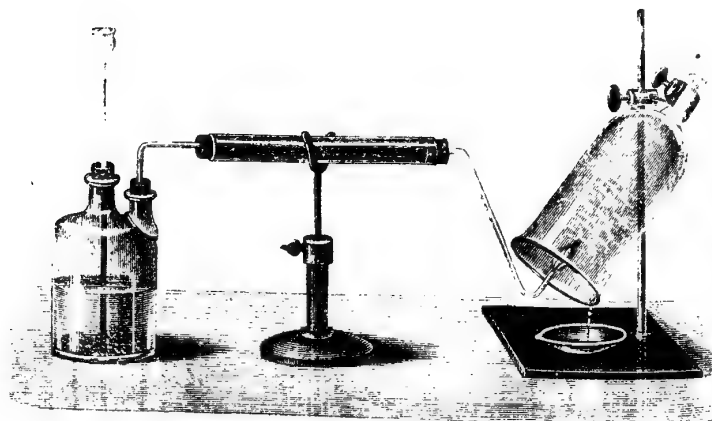
*Химическія свойства.* Водородъ способенъ горѣть на воздухѣ, соединяясь при этомъ съ кислородомъ воздуха. Пламя его безцвѣтно и не свѣтится, но имѣетъ весьма высокую температуру. Смѣсь водорода съ воздухомъ, будучи зажжена, сильно взрываетъ; по этому прежде чѣмъ зажечь водородъ, выходящій изъ прибора, слѣдуетъ дождаться пока весь воздухъ, заключавшійся въ сосудѣ, будетъ вытѣсненъ водородомъ. Будучи горючимъ, водородъ самъ не способенъ поддерживать горѣнія. Если зажженную свѣчу ввести въ опрокинутый цилиндръ наполненный водородомъ (фиг. 8), то водородъ загорается у отверстія цилиндра, а свѣча потухнетъ.

Продуктомъ горѣнія водорода въ воздухѣ является вода, химическое соединеніе водорода съ кислородомъ. Чтобы показать образованіе воды при горѣніи водорода, водородъ заставляютъ горѣть подъ холоднымъ стекляннымъ колоколомъ (фиг. 9). Тогда стѣнки колокола вскорѣ по-



Фиг. 8.

крякуются влагою, стекающею каплями въ подставленную чашку; водородъ предварительно высушиваютъ, пропуская его черезъ трубку наполненную хлористымъ кальциемъ.



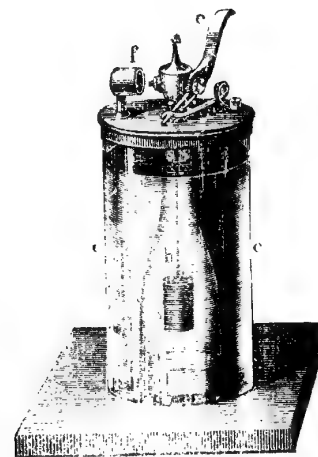
Фиг. 9.

Соединение водорода съ кислородомъ происходитъ только при высокихъ температурахъ, въ прикосновении съ пламенемъ или дѣйствіемъ электрической искры. При обыкновенной температурѣ такое соединеніе происходитъ подѣ влияніемъ губчатой платины, особеннаго, весьма пористаго вида металлической платины, получаемаго накаливаніемъ нашатырной соли этого металла. Если направить струю водорода на губчатую платину (свѣже прокаленную), то водородъ немедленно загорается. Это обуславливается способностью губчатой платины сгущать въ себѣ водородъ и кислородъ, а въ сгущенномъ состояніи многие газы обладаютъ гораздо большимъ средствомъ.

На этомъ явленіи основано устройство такъ называемой *водородной лампы* (ф. 10). Внѣшній стеклянный цилиндръ с наполненъ разведенной сѣрной кислотой. Внутренній конусообразный сосудъ *b*, открытый снизу, сообщается краномъ *e* съ воздухомъ; въ немъ на проволоку виситъ кусокъ цинка. Если открыть кранъ, то кислота изъ внѣшняго сосуда войдетъ во внутренний и придетъ въ прикосновение съ цинкомъ. Тогда выдѣляется водородъ, который

черезъ кранъ направляется на поддержку *f* съ губчатой платиною и загорается. Если затѣмъ закрыть кранъ, то газъ вытѣснитъ жидкость изъ *b*, цинкъ выйдетъ изъ прикосновения съ кислотой и выдѣленіе водорода прекратится.

Весьма замѣчательна поглощаемость водорода металломъ палладіемъ. Гальваническій токъ способенъ разлагать воду, при чемъ водородъ выдѣляется на электроотрицательномъ, а кислородъ на положительномъ полюсѣ. Если же отрицательный электродъ снабдить палладіевою пластинкою или проволокою, то водорода вовсе не выдѣлится, но онъ весь поглотится палладіемъ въ количествѣ до 900 объемовъ. При этомъ палладій расширяется и дѣлается болѣе легкимъ, сохраняя однако металлическій видъ; его ковкость и тепло- и электропроводность мало измѣняются. Получаемое соединеніе палладія съ водородомъ ( $Pd_2H$ ) вполне содержитъ какъ сплавы металловъ; удѣльный вѣсъ водорода въ немъ равенъ 0,62 (вода = 1) т. е. сгущенный такимъ образомъ водородъ нѣсколько плотнѣе металла литія (Грегемъ). Подобнымъ образомъ водородъ поглощается металлами калиемъ и натріемъ при нагреваніи отъ 200—400° Ц. образуя съ ними сплавы состава  $K_2H$  и  $Na_2H$ , въ которыхъ плотность водорода также равняется 0,62. Слѣдовательно въ этихъ соединеніяхъ водородъ явно проявляетъ характеръ металла, обнаруживающійся также въ жидкомъ состояніи водорода (стр. 19). Металлическій характеръ водорода подтверждается, какъ мы увидимъ, всѣмъ его химическимъ содержаніемъ. Такъ, подобно другимъ металламъ, онъ способенъ вытѣснять нѣкоторые металлы изъ растворовъ солей ихъ. Значительная теплопроводность его также приближаетъ его къ металламъ.



Фиг. 10.

Ступенный въ паллаліѣ водородъ обладаетъ гораздо большимъ средствомъ, чѣмъ свободный: онъ возстановляетъ соли окиси желѣза, и соединяется съ хлоромъ въ темнотѣ. При нагреваніи водородистая платина выдѣляетъ водородъ, подобно тому какъ изъ сплавовъ ртути выдѣляется ртуть.

## ГРУППА ГАЛОИДОВЪ.

Къ группѣ галогидныхъ элементовъ относятся хлоръ, бромъ, іодъ, а также фторъ, представляющіе полное сходство по ихъ химическому характеру. Они названы *галогенами* или *солеродами* по причинѣ способности ихъ образовывать съ металлами солеобразныя соединенія.

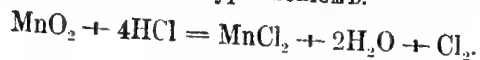
### 1. Хлоръ.

$$\text{Cl} = 35,4 \quad \text{Cl}_2 = 70,8.$$

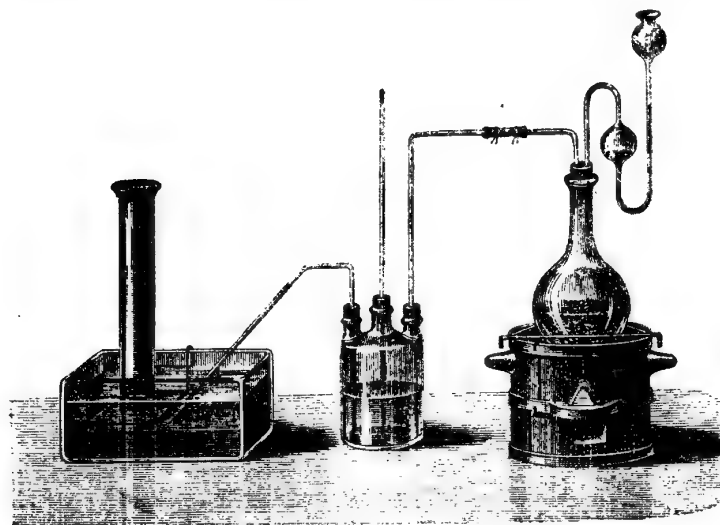
Обладая весьма сильнымъ средствомъ къ многимъ тѣламъ, хлоръ въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается. Самое главное соединеніе его—поваренная или каменная соль, представляющая соединеніе хлора съ металломъ натріемъ.

Онъ былъ открытъ въ 1774 г. шведскимъ химикомъ Шееле; изслѣдованія Гэ-Люссака и Тенара во Франціи (1809) и Деви въ Англіи (1810) установили его элементарную природу.

*Полученіе.* Перекись марганца (черный марганецъ), соединеніе металла марганца съ кислородомъ, обливаютъ въ колбѣ соляною кислотою (фигура 11) и нагреваютъ смѣсь на лампѣ. Колба снабжена изогнутою предохранительною трубкою. Выдѣляющійся газообразный хлоръ промываютъ въ трехгорлой вульфовою стеклянкѣ, содержащей воду, и собираютъ газъ надъ водою. Реакція между перекисью марганца ( $\text{MnO}_2$ ) и соляною кислотою ( $\text{HCl}$ ) выражается уравненіемъ:

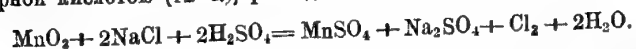


Выдѣленіе хлора идетъ равномернѣе, если на смѣсь перекиси

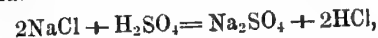


Фиг. 11.

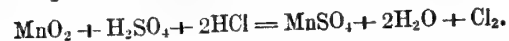
марганца (5 частей) и поваренной соли (4 части) дѣйствовать сѣрною кислотою (12 ч.), разведенною водою 6-ю ч.):



Реакцію эту можно разложить на два фазиса. Сначала дѣйствиемъ сѣрной кислоты на поваренную соль выдѣляется хлористоводородная кислота:



которая затѣмъ въ присутствіи другой частицы сѣрной кислоты разлагаетъ перекись марганца:



Второй способъ удобнѣе для лабораторіи; въ технику же предпочитается первый (дѣйствіе соляной кислоты на  $\text{MnO}_2$ ), какъ болѣе дешевый. Образующий хлористый марганецъ  $\text{MnCl}_2$  въ технику по способу Уэлдона снова превращаютъ въ перекись марганца.

Хлорный газъ нельзя собирать надъ ртутью, такъ какъ послѣдняя соединяется съ хлоромъ. Для собиранія хлора надъ водою слѣдуетъ брать теплую воду, въ которой онъ менѣе растворяется, чѣмъ въ холодной. Пользуясь большимъ удѣльнымъ вѣсомъ хлора, можно также собирать его въ сухую колбу, черезъ вытѣсненіе

воздуха (срав. фиг. 14). Чтобы получить сухой хлоръ, газъ пропускаютъ черезъ вульфовую стеклянку съ сѣрною кислотою.

**Физическія свойства.** Хлоръ представляетъ желтый газъ, весьма сильнаго удушливаго запаха. Удѣльный вѣсъ его отнесенный къ водороду = 35,4, отнесенный къ воздуху слѣдовательно  $= \frac{35,4}{14,4} = 2,45$ . Онъ сгущается при 15° Ц. подъ давленіемъ 4 атмосферъ въ желтую жидкость, (или при —40° при обыкновенномъ давленіи). Сгущеніе легко производить слѣдующимъ способомъ. Въ изогнутую трубку кладутъ нѣсколько свѣжепрокаленнаго угля и насыщаютъ его струею хлора, котораго поглощается до 200 объемовъ. Затѣмъ трубку запаиваютъ съ



Фиг. 12.

обоихъ концовъ. Вѣтвь содержащую уголь нагреваютъ въ водяной банѣ (фиг. 12), а другую вѣтвь охлаждаютъ льдомъ; тогда поглощенный углемъ хлоръ освобождается и сгущается въ другой охлажденной вѣтви въ жидкость. Если затѣмъ трубку вынуть изъ охладительной смѣси, то хлоръ снова поглотившись углемъ. Вмѣ-

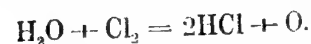
сто насыщеннаго хлоромъ угля, можно также взять такъ называемый гидратъ хлора ( $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , см. ниже) который при нагреваніи разлагается на воду и хлоръ.

Одинъ объемъ воды растворяетъ при 20° Ц. два объема хлора, а при 8° Ц. 3 объема. Получаемый насыщенный воды водный растворъ хлора, называемый *хлорною водою*, обладаетъ всѣми свойствами газообразнаго хлора и часто употребляется въ лабораторіяхъ вмѣсто него. Если такой растворъ охладить ниже 0°, то въ немъ выделяются кристаллы (гидратъ хлора), составъ которыхъ выражается формулою  $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; они легко разлагаются уже при обыкновенной температурѣ на хлоръ и воду.

**Химическія свойства.** Хлоръ обладаетъ весьма сильнымъ средствомъ къ многимъ тѣламъ. Онъ соединяется

съ многими металлами уже при обыкновенной температурѣ. Если тонкую листовую мѣдь, или измельченную въ порошокъ металлическую сурьму бросить въ стеклянку, наполненную сухимъ хлоромъ, то частички металла стараются весьма яркимъ пламенемъ. Кусочекъ фосфора, брошенный въ атмосферу сухаго хлора, также загорается. Горѣніемъ называется каждое химическое соединеніе сопровождаемое выдѣленіемъ свѣта.

Весьма сильно также средство хлора къ водороду. Смѣсь обоихъ газовъ въ равныхъ объемахъ при дѣйствіи прямыхъ солнечныхъ лучей сильно взрываетъ; въ темнотѣ взаимодѣйствія не бываетъ, а въ разсѣянномъ свѣтѣ соединеніе происходитъ только медленно и безъ взрыва. Такое средство хлора къ водороду проявляется даже надъ соединеніями послѣдняго; хлоръ разлагаетъ почти всѣ водородистыя соединенія отнимая у нихъ водородъ. Такъ онъ разлагаетъ воду образуя хлористый водородъ и кислородъ:



Если цилиндръ наполненный хлорною водою, опрокинутый въ воду, подвергать дѣйствію прямого солнечнаго свѣта, то въ короткое время мы замѣтимъ выдѣленіе пузырьковъ газа, собирающихся въ верхней части цилиндра—это кислородъ; въ разсѣянномъ свѣтѣ выдѣленіе кислорода идетъ только медленно.

Углеродистыя соединенія, содержащія водородъ, также легко разлагаются хлоромъ, уступая ему водородъ. Иногда реакція бываетъ столь энергична, что углеродъ выдѣляется въ свободномъ состояніи. Если пропускную бумагу пропитать свѣже перегнаннымъ терпентиннымъ масломъ, и опустить въ атмосферу сухаго хлора, то она быстро обугливается и даже загорается. Горящая восковая свѣча продолжаетъ горѣть въ хлорѣ сильно коптящимъ пламенемъ, выдѣляя сажу.

Красящія органическія вещества—растительные пигменты—дѣйствіемъ влажнаго хлора обезцвѣчиваются. Такъ густой синий цвѣтъ раствора индиго или лакмуса хлорною водою вполне уничтожается; ярко окрашенные цвѣты въ влажномъ хлорѣ скоро бѣлѣютъ. На этомъ

свойствъ основывается примѣненіе хлора для бѣленія тканей, а также для разрушенія гнѣющихъ веществъ и мѣзмовъ—дезинфекція хлоромъ.

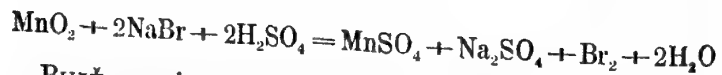
Бѣлящая способность хлора проявляется въ большинствѣ случаевъ только въ присутствіи воды; она обусловливается, вѣроятно, окисляющимъ дѣйствіемъ кислорода, выдѣленнаго хлоромъ изъ воды (см. выше). Свободный кислородъ не измѣняетъ красящихъ веществъ, но въ *состояніи выдѣленія* (*in statu nascendi*) кислородъ, подобно нѣкоторымъ другимъ элементамъ, дѣйствуетъ гораздо энергичнѣе. Причина такого дѣйствія выяснится въ послѣдствіи.

## 2. Бромъ.

$\text{Br} = 79,7$      $\text{Br}_2 = 159,4$ .

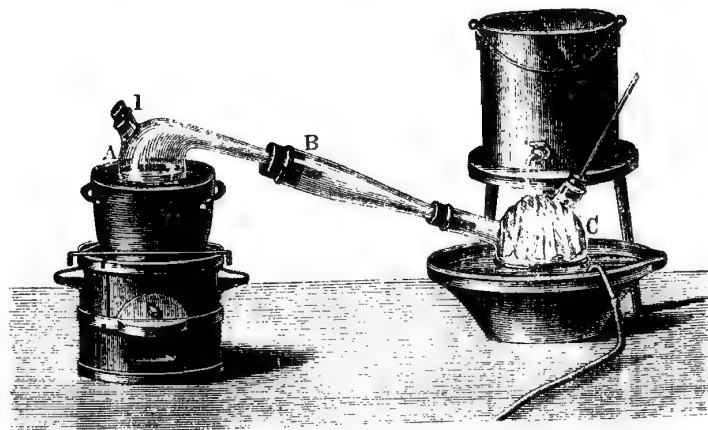
Бромъ, полный аналогъ хлора, былъ открытъ въ 1826 году французскимъ химикомъ Балар'омъ. Въ видѣ бромистаго натрія онъ заключается вмѣстѣ съ хлористымъ натріемъ, хотя въ гораздо меньшемъ количествѣ, въ морской водѣ (преимущественно въ мертвомъ морѣ) и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ источникахъ, к. т. крейцнахскихъ. При испареніи морской воды сперва выдѣляется поваренная соль, а въ разсолѣ содержится болѣе растворимый бромистый натрій. Теперь главнымъ источникомъ добыванія брома служатъ верхніе слои громадныхъ залежей каменной соли въ Стасфуртѣ близъ Магдебурга, заключающіе довольно много бромистаго натрія. Въ послѣднее время значительныя количества брома добываются также въ Америкѣ.

Полученіе брома вполне аналогично добыванію хлора. Смѣсь перекиси марганца и бромистаго натрія обливаютъ сѣрною кислотою и нагреваютъ:



Выдѣляющіеся пары брома сгущаютъ въ охлаждаемомъ приемникѣ. Для добыванія брома служитъ приборъ изображенный на фигурѣ 13. Въ ретортѣ А смѣсь нагревается на водяной ваннѣ. Конусообразная трубка В (называемая аллонжею) служитъ для удлиненія горла ре-

торты. Въ ней пары брома охлаждаются и сгущаются въ шарѣ С, охлаждаемомъ холодною водою.



Фиг. 13.

Бромъ представляетъ тяжелую, густую, краснобурюю жидкость, весьма сильнаго характернаго запаха. При  $-7,3^\circ \text{C}$ . бромъ затвердѣваетъ въ желтосѣрую, чешуйчатую массу, похожую на іодъ. Онъ весьма летучъ, выдѣляетъ уже при средней температурѣ бурныя пары и кипитъ при  $+63^\circ$ , превращаясь въ желтокрасный паръ. Удѣльный вѣсъ жидкаго брома при  $0^\circ = 3,18$  (вода = 1). Плотность паровъ брома = 79,7 (водородъ = 1), или отнесенная къ воздуху = 5,53.

Въ водѣ бромъ нѣсколько больше растворимъ чѣмъ хлоръ. При охлажденіи бромной воды ниже  $4^\circ$  выдѣляются кристаллы состава  $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (гидратъ брома, аналогичный гидрату хлора), которые при обыкновенной температурѣ разлагаются. Эфиръ, хлороформъ, сѣрнистый углеродъ легко растворяютъ бромъ.

По химическому характеру бромъ вполне сходенъ съ хлоромъ, но обладаетъ нѣсколько меньшимъ сродствомъ и вытѣсняется по этому изъ многихъ соединений хлоромъ:



Съ водородомъ соединяется только при нагрѣваніи но не при дѣйствіи солнечнаго свѣта. На углеродистыя соединения бромъ дѣйствуетъ вполне какъ хлоръ, хотя менѣе энергично, отнимая у нихъ водородъ. Крахмальный клейстеръ воднымъ растворомъ брома окрашивается въ желтый цвѣтъ.

### 3. Іодъ.

$$J = 126,5. J_2 = 253.$$

Въ соединеніи съ натріемъ іодъ вмѣстѣ съ бромомъ заключается въ морской водѣ, но въ весьма незначительномъ количествѣ, такъ что его добываніе изъ морской воды не выгодно. Процессъ извлеченія однако совершается нѣкоторыми морскими водорослями, которые приливомъ выбрасываются на берега Нормандіи, Англіи и Испаніи. Получаемая обжиганіемъ ихъ зола (называемая Vares или Kelp) вмѣстѣ съ другими солями содержитъ бромистый и іодистый натрій. Въ этой золѣ іодъ случайно былъ открытъ въ 1811 году; затѣмъ онъ былъ ближе обследованъ Деви и Гэ-Люссакомъ въ 1815 г. Кроме въ морской водѣ, іодистый натрій встрѣчается также во многихъ источникахъ, к. т. въ Крейцнахѣ, въ Галлѣ въ Австріи, въ Старой-Руссѣ. Его добываютъ также изъ маточныхъ разсоловъ, получаемыхъ при кристаллизаціи чилийской селитры.

Подобно хлору и бромъ іодъ можетъ быть получаемъ перегонкою іодистыхъ солей съ перекисью марганца и сѣрною кислотой. Однако удобнѣе прямо выдѣлять его изъ растворовъ іодистыхъ металловъ, дѣйствіемъ хлора (или лучше азотистой кислоты):



Выдѣляемый, въ видѣ чернаго порошка, іодъ собираютъ на фильтру, высушиваютъ и перегоняютъ.

*Свойства.* Свободный іодъ представляетъ твердое тѣло, сѣрочернаго цвѣта, которое при возгонѣ кристаллизуется большими ромбическими пластинками съ метал-

лическимъ блескомъ. Онъ имѣетъ характерный запахъ, слегка напоминающій запахъ хлора, и окрашиваетъ кожу въ бурый цвѣтъ. Удѣльный вѣсъ его 4,95. Плавится при  $113^\circ$  въ темнобурюю жидкость и кипитъ около  $200^\circ$ . Пары его имѣютъ фіолетовый цвѣтъ; плотность ихъ  $= 126,5$  (водородъ  $= 1$ ) или  $= 8,75$  (воздухъ  $= 1$ ).

Въ водѣ іодъ очень мало растворимъ, нѣсколько легче въ спиртѣ и эфирѣ. Лучшими растворителями служатъ углеводороды, хлороформъ и сѣроуглеродъ, — послѣдніе два тѣла окрашиваются іодомъ въ краснофіолетовый цвѣтъ.

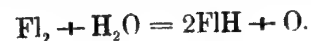
По химическому характеру іодъ весьма сходенъ съ бромомъ и хлоромъ, но обладаетъ меньшею энергіею и по этому вытѣсняется ими изъ растворимыхъ соединений его съ металлами. Съ металлами соединяется обыкновенно только при нагрѣваніи. Съ водородомъ онъ прямо не соединяется. Весьма характерно для іода его способность окрашивать крахмальный клейстеръ въ темносиній цвѣтъ. Если къ раствору іодистаго металла прибавить крахмальный клейстеръ и нѣсколько капель хлорной воды, то получается темное синее окрашиваніе.

Іодъ имѣетъ обширное примѣненіе въ фотографіи, въ медицинѣ и для приготовленія анилиновыхъ красокъ.

### 4. Фторъ.

$$Fl = 19 (Fl_2 = 38).$$

Фторъ (Fluor) обладаетъ столь сильнымъ средствомъ ко всѣмъ другимъ тѣламъ, что въ свободномъ состояніи не могъ быть полученъ. Онъ извѣстенъ только въ его соединеніяхъ, весьма сходныхъ съ соединеніями другихъ галоидовъ. Главное самородное соединеніе его фтористый кальцій, — минералъ называемый плавленымъ шпатомъ. Дѣйствуя на фтористое серебро хлоромъ, или накаливая фтористый кальцій въ струѣ кислорода, получали безцвѣтный, сильно пахучій газъ, разлагающій стекло и платину, и который разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода:



Газъ этотъ, вѣроятно, свободный фторъ. На основаніи теоретическихъ соображеній, излагаемыхъ въ послѣдствіи, удѣльный вѣсъ газообразнаго фтора будетъ  $= 19$  ( $H = 1$ ).

Выше разсмотрѣнные галогенные элементы представляютъ поразительную постепенность въ измѣненіи ихъ свойствъ, и что всего замѣчательнѣе постепенность эта находится въ прямой зависимости отъ ихъ удѣльнаго вѣса въ газообразномъ состояніи:

$$F = 19 \quad Cl = 35,4 \quad Br = 79,7 \quad I = 126,5$$

Съ увеличеніемъ удѣльнаго вѣса происходитъ какъ бы сгущеніе вещества, выражающееся въ уменьшеніи ихъ летучести: фторъ газообразенъ, хлоръ легко сгущается въ жидкость, бромъ при средней температурѣ жидокъ, а іодъ твердъ. Постепенное измѣненіе другихъ физическихъ свойствъ выражено въ слѣдующей таблицѣ:

	Хлоръ.	Бромъ.	Іодъ.
Температура плавленія. . . . .	—	— 7,3°	+ 113°
„ „ кипѣнія. . . . .	— 40°	+ 63°	+ 200°
Уд. вѣсъ въ жид. состояніи. .	1,33	3,18	4,95
Цвѣтъ. . . . .	желтый	красный	черный

Подобная же постепенность проявляется также въ химическомъ сродствѣ этихъ четырехъ элементовъ къ металламъ и къ водороду; фторъ дѣйствуетъ наиболѣе, а іодъ наименѣе энергично. Каждый элементъ по этому выделяется предыдущимъ изъ его растворимыхъ соединений съ металлами или съ водородомъ. Замѣчательно, что энергичность сродства галогеновъ къ кислороду и другимъ металламъ какъ мы увидимъ прямо противоположна.

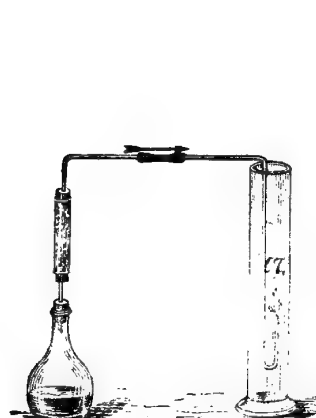
## Соединенія галогеновъ съ водородомъ.

### 1. Хлороводородъ.

$$HCl = 36,4. \text{ Плотность газа } = 18,2.$$

Прямое соединеніе водорода съ хлоромъ происходитъ при возвышенной температурѣ, а также подъ дѣйствіемъ прямого солнечнаго свѣта или другихъ химически дѣйствующихъ лучей; въ разсѣянномъ свѣтѣ соединеніе происходитъ медленно, а въ темнотѣ оно вовсе не имѣетъ мѣста

Если трубку проводящую водородъ, зажженный на воздухѣ, погрузить въ сосудъ съ хлоромъ (фиг. 14), то горѣніе водорода продолжается въ хлорѣ. Обратное явленіе, горѣніе хлора въ водородѣ, можно производить слѣдующимъ образомъ. Опрокинутый цилиндръ (фиг. 15) наполняютъ водородомъ, зажигаютъ водородъ у отвер-



Фиг. 14.



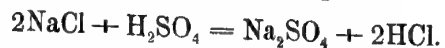
Фиг. 15.

стія и немедленно вводятъ трубку черезъ которую выделяется хлоръ; тогда хлоръ загорается водороднымъ пламенемъ у отверстія цилиндра и продолжаетъ горѣть въ

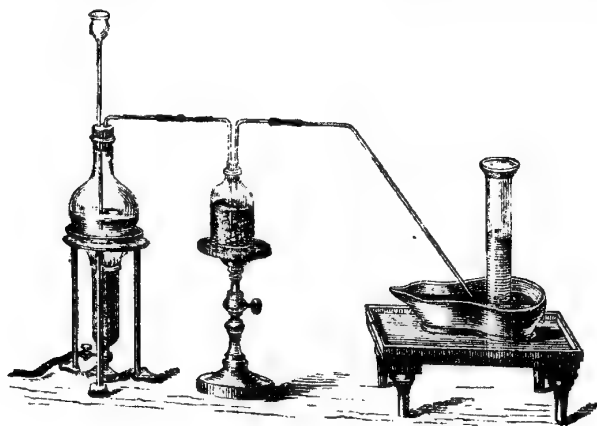
водородъ. Мы видимъ изъ этихъ опытовъ, что сгораемость и горѣніе суть явленія относительныя. Если водородъ горитъ въ хлорѣ (или воздухѣ), то обратно хлоръ (или воздухъ) способенъ горѣть въ водородѣ. Горѣніемъ называютъ въ химіи каждое химическое взаимодействие, происходящее въ газообразной средѣ и сопровождаемое пламенемъ.

Смѣсь водорода съ хлоромъ въ равныхъ объемахъ, называемая хлороводороднымъ гремучимъ газомъ, будучи зажжена или подвергнута вліянію солнечнаго свѣта сильно взрываетъ. Продуктомъ соединенія водорода съ хлоромъ является хлороводородный газъ.

Для добыванія хлороводорода обыкновенно хлористый натрій разлагаютъ серною кислотой, при чемъ образуются сернонатріевая соль и хлороводородъ:



Поваренную соль (5 частей) обливаютъ нѣсколько разведенною серною кислотой (9 ч. кислоты съ 2-мя ч. воды), нагреваютъ колбочку (фиг. 16) и собираютъ выделяемый



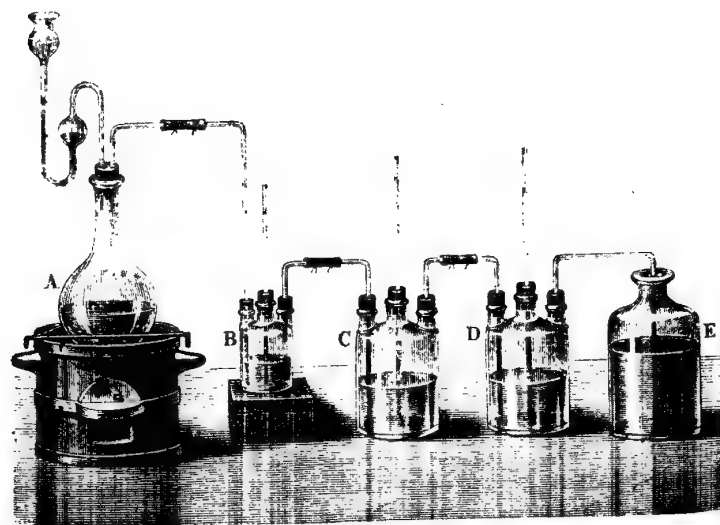
Фиг. 16.

газъ надъ ртутью. Другорлая стеклянка, черезъ которую проводится газъ, содержать куски пемзы, смоченные серною кислотой, служащею для высушиванія газа.

**Физическія свойства.** Хлороводородъ есть безцвѣтный газъ, остраго запаха, дымящійся на влажномъ воздухѣ. При  $10^\circ \text{C}$ . подъ давленіемъ 40 атмосферъ онъ сгущается въ жидкость удѣльнаго вѣса 1,27, которая застываетъ при  $-90^\circ$ .

Удѣльный вѣсъ газа = 18,2 (водородъ = 1) или 1,26 (воздухъ = 1).

Хлороводородъ имѣетъ кислый вкусъ и окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Онъ весьма легко растворяется въ водѣ, вслѣдствіе чего его нельзя собирать надъ водою. Одинъ объемъ воды растворяетъ при  $0^\circ$  — 503, а при средней температурѣ 450 объемовъ газа. Большая растворимость хлороводорода въ водѣ весьма наглядно проявляется, если высокій цилиндръ, наполненный этимъ газомъ, опустить открытымъ концомъ въ воду; тогда вода поглощая газъ быстро поднимается въ цилиндръ, вполне наполняя его. Водный растворъ хлороводорода называется *соляною кислотой*. Для полученія его, газъ пропускаютъ черезъ вульфовы стеклянки, наполняемые водою (фиг. 17); первая изъ нихъ



Фиг. 17.

В, содержащая только немного воды, служить для промывания газа. Этот самый прибор может служить для приготовления хлорной воды и вообще для насыщения жидкостей газами.

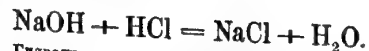
Насыщенный при 15° Ц., раствор содержит 40—43 процентов хлороводорода; удельный вес его 1,2. Такой раствор сильно дымится на воздух. Если его нагреть, то выделяется хлороводородный газ, и температура жидкости поднимается до 110°; тогда перегоняется водный раствор, с удельным весом 1,101, содержащий 20,1% хлороводорода. Состав перегоняемого раствора меняется несколько с атмосферным давлением.

При сильном охлаждении, хлороводород образует с водою кристаллический гидрат  $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , плавящийся при 18°.

Соляная кислота имеет обширное применение в технике и добывается в громадном количестве при содовом производстве.

#### Химическія свойства. Кислоты. Основания. Соли.

Хлороводородъ, какъ и растворъ его, имѣетъ всѣ свойства кислоты; онъ имѣетъ кислый вкусъ, окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ, и насыщаетъ щелочи, т. е. тѣла, окрашивающія красную лакмусовую бумагу въ синий цвѣтъ. Если къ раствору щелочи, напр. ѣдкаго натра, прилить соляной кислоты до средней реакціи, то мы получимъ среднее тѣло—хлористый натрій—называемое поваренною солью (вмѣстѣ съ тѣмъ образуется и вода):



Гидратъ  
натрія.

Хлористый  
натрій. Вода.

Подобно хлористому водороду содержатся и бромистый, йодистый и фтористый водороды. Эти кислотные соединения водорода с галогенами называются *галогидными кислотами*. Другія кислоты, содержащія кромѣ водорода и кислородъ, называются *кислородными кислотами*. Онѣ вполне аналогичны с галогидными кислотами

и точно такъ же насыщаютъ щелочи. Такъ, азотная кислота, насыщая ѣдкое кали, даетъ селитру или азотнокислую соль и воду:

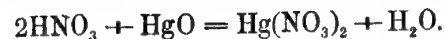


Азотная  
кислота. Азотнокислая.  
соль. Вода.

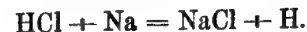
Подобнымъ образомъ кислоты дѣйствуютъ и на окислы металловъ. Если хлороводородный газъ пропускать черезъ окисъ ртути, то послѣдняя превращается въ бѣлый порошокъ—хлористую ртуть; вмѣстѣ съ тѣмъ образуется и вода:



Азотная кислота дѣйствуетъ подобнымъ образомъ, причемъ образуются азотно-ртутная соль и вода:



При дѣйствіи кислотъ на металлы, обыкновенно водородъ кислоты выделяется въ свободномъ состояніи, а металлъ замѣщаетъ его мѣсто, образуя соль. Такъ, при дѣйствіи металла натрія на хлороводородъ, образуется хлористый натрій и водородъ:



Изъ вышеприведенныхъ примѣровъ явствуетъ, что кислоты суть такія водородистыя соединения, которыя черезъ замѣщеніе водорода металломъ способны давать соли. Окислы и гидраты металловъ (к. т. ѣдкій натръ), способные насыщать кислоты и образовывать съ ними соли, называются *основаніями*. Соли же суть тѣла, (похожія на поваренную соль), которыя могутъ быть разлагаемы на основаніе и кислоту. Между солями различаютъ, подобно тому какъ и между кислотами, *галогидныя соли* и *кислородныя соли*; первыя образуются также прямымъ соединеніемъ галогеновъ съ металлами.

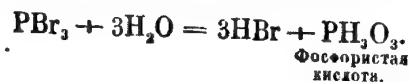
Хлороводородъ есть соединеніе весьма постоянное; онъ начинаетъ разлагаться только при 1,500° Ц. Составъ

хлороводорода легко узнать путем анализа по следующим опытам. Если пропускать сухой HCl-газ через калий, нагретый в стеклянной трубке, то выделяется из трубки водород ( $\text{HCl} + \text{K} = \text{KCl} + \text{H}$ ); если же нагревать хлороводород с перекисью марганца, то выделяется хлор ( $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ). При действии гальванического тока на водную соляную кислоту, хлороводород разлагается на хлор и водород; первый освобождается на положительном, последний — на отрицательном полюсе.

## 2. Бромоводород.

$\text{HBr} = 80,7$ . Плотность газа = 40,3.

Бромоводород есть полный аналог хлороводорода; однако сродство брома к водороду гораздо слабее чем сродство хлора. Прямое соединение брома и водорода происходит только при краснокалильном жаре. Аналогично хлороводороду, бромоводород может быть получен действием некоторых кислот, в. т. фосфорной, на бромистые металлы; серная же кислота для этого не применима, так как образуемый бромоводород частью разлагается ею на бром и водород. Обыкновенно же получают его, действуя бромистым фосфором ( $\text{PBr}_3$ ) на воду:



Вместо того чтобы брать готовый бромистый фосфор, можно также действовать парамброма на смесь фосфора с водою. В одну ветвь (d) стеклянной трубки, изогнутой как показано на фигуре 18-й, кладут куски фосфора, перемешанные с обломками стекла, и смачивают водою. В другое колено



Фиг. 18.

трубки (b) наливают бром и закрывают отверстие пробкою. Нагревая бром, пары его реагируют на фосфор, а образовавшийся бромистый фосфор немедленно разлагается водою; газ собирают над ртутью.

Действие брома на фосфор менее энергично, если вместо желтого фосфора брать красный аморфный. Весьма удобный способ для получения газообразного бромоводорода следующий: нагревают смесь 6 частей кристаллической сернисто-натриевой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 3 ч. брома и 1 ч. воды; газ собирают над ртутью.

Для приготовления водного раствора бромоводорода 1 ч. аморфного фосфора обливают 15 ч. воды и приливают по каплям 10 ч. брома. Раствор подогревают, процеживают и перегоняют. Из бромистых металлов ( $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ) бромоводород может быть получен перегонкою с несколько разведенною серною кислотою и с прибавлением небольшого количества фосфора.

Бромоводород есть безцветный газ, дымящийся на воздухе. Он сгущается под сильным давлением в жидкость, способную затвердевать при сильном охлаждении. Удельный вес газа = 40,3, (водород = 1) или 2,78 (воздух = 1).

Он весьма легко растворяется в воде, образуя водную бромоводородную кислоту. Насыщенный при 0° раствор, имеет удельный вес 1,78 и содержит 82%  $\text{HBr}$ . При 125° перегоняется раствор, содержащий 46,8%  $\text{HBr}$ , с удельным весом 1,48 при 14°.

При сильном охлаждении образуется кристаллический гидрат  $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ , плавящийся при 11°.

Бромоводородная кислота с металлами и основаниями способна давать соли — бромистые металлы. Она менее постоянна чем хлороводород; разложение ее начинается уже при 800° Ц. Хлор вытесняется из нее, как и из бромистых металлов, бром:

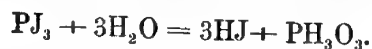


## 3. Иодоводород.

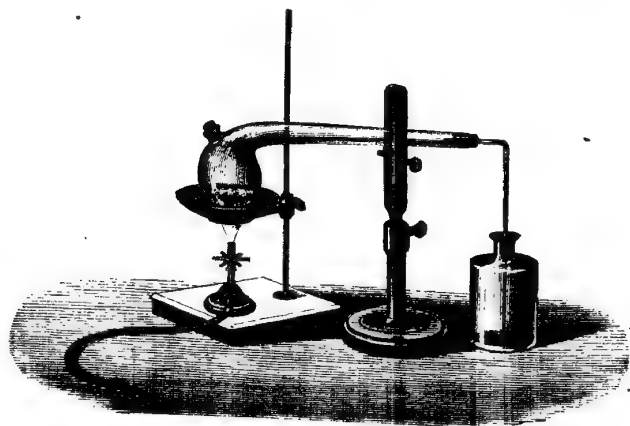
$\text{HI} = 127,5$ . Плотность газа = 63,7.

Сродство иода к водороду столь слабо, что прямое соединение этих элементов, и то только частное, про-

исходить только при содѣйствіи губчатой платины. Аналогично бромоводороду (см. стр. 39), іодоводородъ получается разложеніемъ іодистаго фосфора водою:



Вмѣсто готоваго іодистаго фосфора можно брать смѣсь краснаго фосфора (1 ч.), іода (20 ч.) и воды (15 ч), которую слабо нагрѣваютъ въ ретортѣ. Такъ какъ іодоводородный газъ легко растворяется въ водѣ и разлагается ртутью, то, пользуясь его большою плотностью, его собираютъ въ сухую стеклянку чрезъ вытѣсненіе воздуха (фигура 19). Для полученія воднаго раствора, берутъ нѣ-



Фиг. 19.

сколько ольше воды, нагрѣваютъ до изчезанія іода, процѣживаютъ и перегоняютъ.

Другой способъ полученія воднаго іодоводорода состоитъ въ дѣйствіи сѣроводорода на іодъ, размѣшанный въ водѣ:



Растворъ отцѣживаютъ отъ выдѣлившейся сѣры и кипятятъ для удаленія сѣроводорода. Способъ этотъ менѣе удобенъ чѣмъ первый.

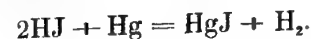
Іодоводородъ есть безцвѣтный газъ, дымящійся на воздухѣ. Подъ давленіемъ 4 атмосферъ, при 0°, онъ сгущается въ жидкость, застывающую при —55°. Въ водѣ іодоводородъ весьма легко растворяется. Насыщенный при 0° водный растворъ имѣетъ уд. вѣсъ 1,99. Растворъ кипящій при +127° имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,67 и содержитъ 57% іодоводорода

Іодоводородъ представляетъ весьма непрочное соединеніе; разложеніе его на іодъ и водородъ начинается уже при 180°. Дѣйствіемъ кислорода онъ разлагается на воду и іодъ:



Если къ смѣси HJ съ кислородомъ поднести пламя, то стеклянка, заключающая смѣсь, наполняется фіолетовыми парами іода. Тоже самое явленіе происходитъ, если влить въ сосудъ съ HJ-газомъ нѣсколько дымящейся азотной кислоты. Подобными образомъ дѣйствуютъ все окисляющія вещества, т. е. способныя отдавать кислородъ. Водный растворъ іодоводорода разлагается кислородомъ воздуха уже при средней температурѣ (особенно въ солнечномъ свѣтѣ); онъ бурлитъ и со временемъ выдѣляетъ кристаллы іода.

Серебро и ртуть уже при обыкновенной температурѣ выдѣляютъ водородъ:



Хлоръ, какъ и бромъ, вытѣсняетъ іодъ изъ іодоводорода, а также изъ іодистыхъ металловъ:



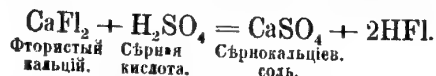
Іодоводородъ служитъ въ лабораторіи весьма сильнымъ раскисляющимъ средствомъ.

#### 4. Фтороводородъ.

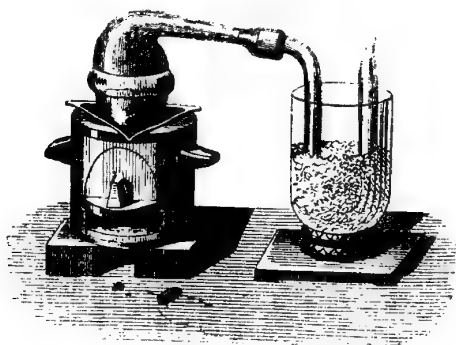
$FIH = 20$ . Плотность газа = 10.

Фтороводородъ, подобно хлороводороду, получается

разложениемъ фтористыхъ металловъ. Мелко истолченный фтористый кальцій (плавиковый шпатъ) обливаютъ сѣрною кислотой и подогреваютъ смѣсь:



Операцию производятъ въ свинцовой или платиновой ретортѣ (фиг. 20), снабженной такимъ же приемникомъ



Фиг. 20.

стекло и почти всѣ металлы разѣдаются фтороводородомъ. Приемникъ содержитъ нѣсколько воды; въ немъ собирается водная фтороводородная кислота. Совершенно безводный фтороводородъ получаютъ накаливая фтороводородистый калий, распадающійся по уравненію:



Газъ собираютъ въ платиновомъ приемникѣ, охлаждаемомъ до 20°.

Безводный фтороводородъ представляетъ весьма подвижную жидкость, кипящую при +19,4°, уд. вѣса 0,98 при 12°. Насыщенный водный растворъ сильно дымитъ на воздухъ; при нагреваніи онъ выделяетъ HF, температура кипѣнія повышается, и при 120° перегоняется растворъ, содержащій около 35,3% фтороводорода; уд.

вѣсъ его 1,15. Пары, какъ и растворъ, имѣютъ острый запахъ, весьма ядовиты и причиняютъ на кожѣ опасныя раны. Водный растворъ фтороводорода называется *плавиковою кислотой*.

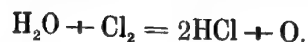
Фтороводородная кислота растворяетъ всѣ металлы, за исключеніемъ золота, свинца и платины, образуя фтористые металлы. Она разлагаетъ всѣ окислы металловъ, и даже борный и кремневый ангидриды, которые она растворяетъ, образуя фтористый боръ и фтористый кремній. Стекло, кремневое соединеніе, также разлагается ею, вслѣдствіе чего ее употребляютъ для гравированія на стеклѣ. Стекло покрываютъ тонкимъ слоемъ воска, наносятъ на немъ желаемый рисунокъ и подвергаютъ затѣмъ дѣйствію парообразной или водной фтороводородной кислоты; обнаженные отъ воска на стеклѣ мѣста вытравляются. Для сохраненія плавиковой кислоты служатъ свинцовыя или каучуковыя стеклянки.

Соединенія галогеновъ съ водородомъ представляютъ полную аналогию по всѣмъ ихъ свойствамъ. Всѣ они, при средней температурѣ, суть газы, съ весьма острымъ запахомъ, дымящіеся на воздухъ и способные сгущаться въ жидкости. Они легко растворяются въ водѣ и при кипяченіи выделяются изъ нея только отчасти. Имѣя кислотный характеръ, они насыщаютъ основанія, образуя съ ними соли, въ которыхъ металлъ прямо связанъ съ галогеномъ. Плотности галогеноводородовъ представляютъ подобную постепенность, какъ и плотности галогеновъ въ газообразномъ состояніи (см. стр. 32):

HF	HCl	HBr	HJ
10	18,2	40,3	63,7

Этой постепенности соотвѣтствуютъ и различія наблюдаемыя въ свойствахъ галогеноводородовъ. Фтороводородъ наиболѣе прочное соединеніе; хлоръ соединяется съ водородомъ уже при обыкновенной температурѣ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта; соединеніе брома съ водородомъ требуетъ болѣе высокой температуры, а іодъ непо-

средственно не способенъ соединяться съ водородомъ. Обратнo iодоводородъ легко разлагается на составныя части при слабомъ нагрѣваніи и дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, бромоводородъ гораздо постояннѣе, а хлороводородъ разлагается только при 1,500°. Фторъ весьма энергично, а хлоръ довольно легко разлагаютъ воду, выдѣляя кислородъ:



Іодъ вовсе не дѣйствуетъ на воду, но напротивъ того замѣчается обратная реакція: кислородъ разлагаетъ iодоводородъ, образуя воду и выдѣляя iодъ:



Бромъ занимаетъ среднее положеніе между хлоромъ и iодомъ. Бромъ, въ водномъ растворѣ отчасти разлагаетъ воду, образуя  $\text{HBr}$  и  $\text{O}$ ; обратнo крѣпкій растворъ бромоводорода разлагается кислородомъ на воду и свободный бромъ.

Изъ всего этого мы заключаемъ, что химическое сродство фтора къ водороду наибольшее, за нимъ слѣдуетъ хлоръ, затѣмъ бромъ и наконецъ iодъ. Дѣйствительно, каждый элементъ вытѣсняется предыдущими изъ его соединений съ водородомъ и съ металлами. Мы увидимъ впослѣдствіи, что относительно кислорода галоиды показываютъ обратное содержаніе. Фторъ вовсе не способенъ соединяться съ кислородомъ, а iодъ даетъ съ нимъ наиболѣе прочныя соединенія.

Мѣрою химическаго сродства галоидовъ къ водороду, какъ и вообще взаимнаго сродства всѣхъ химическихъ элементовъ и тѣлъ, можетъ служить количество тепла, выдѣляющееся при ихъ химическомъ соединеніи. Исслѣдованія въ этомъ направленіи, составляющія область термохиміи, только въ послѣднее время предприняты съ большей подробностью и вѣроятно дадутъ нѣкоторые разъясненія относительно природы химическаго сродства.

Хлоръ выдѣляетъ при соединеніи съ водородомъ наибольшее, iодъ же наименьшее количество тепла; соотвѣственно тому хлороводородъ наиболѣе прочное соединеніе и требуетъ для разложенія болѣе высокой температуры.

### Соединенія галоидовъ между собою.

Галоиды способны соединяться между собою; изъ этихъ соединеній наиболѣе обслѣдованы соединенія iода съ хлоромъ.

Однохлористый iодъ,  $\text{JCl}$ , образующійся при пропусканіи хлора чрезъ сплавленный iодъ, представляетъ кристаллическую красноватую массу, которая плавится при 24,7° и кипитъ нѣсколько выше 100°.

Треххлористый iодъ,  $\text{JCl}_3$ , получается при дѣйствіи избытка хлора на iодъ, въ видѣ желтаго кристаллическаго тѣла, плавящагося при 25°, отчасти разлагаясь. Оба соединенія разлагаются водою.

Пятибромистый iодъ,  $\text{JBr}_5$ , образуетъ бурую жидкость и растворяется безъ измѣненія въ небольшомъ количествѣ воды, образуя кристаллическій гидратъ.

Пятифтористый iодъ,  $\text{JF}_5$ , получается дѣйствіемъ iода на фтористое серебро и образуетъ безцвѣтную, сильно дымящуюся жидкость.

### Вѣсовыя отношенія при соединеніи элементовъ. Законъ постоянныхъ пропорцій. Атомистическая гипотеза.

Опредѣляя количества элементовъ (по способамъ излагаемымъ въ аналитической химіи) въ разсмотрѣнныхъ нами соединеніяхъ водорода съ галоидами, а также въ другихъ химическихъ соединеніяхъ, мы находимъ, что они соединены по совершенно опредѣленнымъ пропорціямъ. Въ каждомъ химическомъ тѣлѣ всегда заключаются опредѣленные неизмѣняемые количества элементовъ. Такъ напр. для водородныхъ галоидовъ анализомъ опредѣленъ слѣдующій процентный составъ:

H	5,0	H	2,7	H	1,2	H	0,8
Fl	95,0	Cl	97,3	Br	98,8	J	99,2
HFl	100,0	HCl	100,0	HBr	100,0	HJ	100,0

Такъ какъ по опытамъ оказалось, что водородъ во всѣхъ соединеніяхъ входитъ наименьшимъ количествомъ, то количество его принимаютъ за единицу пропорцій и вычисляютъ количества элементовъ, связанныхъ съ 1-ю вѣсовою частью водорода. Такимъ образомъ для галондовъ мы получаемъ слѣдующія относительныя числа:

Н	1	Н	1	Н	1	Н	1
FI	19	Cl	35,4	Br	79,7	J	126,5
HFI	20	HCl	36,4	HBr	80,7	HJ	127,5

Опыты далѣе установили замѣчательный фактъ, что эти относительныя числа сохраняются также въ соединеніяхъ галондовъ съ другими элементами. Такъ 35,4 частей хлора соединяются съ слѣдующими количествами металловъ:

23 Na, 39 K, 32,5 Zn, 31,7 Cu, 100 Hg,

а 19 частей фтора, 79,7 ч. брома и 126,5 ч. іода способны соединяться съ тѣми же количествами этихъ металловъ. Возьмемъ другой примѣръ. Если къ раствору соли окиси ртути прибавить мѣдь, то мѣдь растворится и выдѣлится ртуть; а именно 31,7 частей мѣди вытѣсняють 100 ч. ртути. Если къ получаемому такимъ образомъ раствору мѣдной соли прибавимъ цинкъ, то послѣдній въ свою очередь выдѣлитъ всю мѣдь: 3,25 ч. цинка замѣщаютъ 31,7 ч. мѣди. Цинкъ также вытѣсняетъ водородъ изъ галондныхъ кислотъ; изъ всѣхъ нихъ 32,5 ч. цинка освобождаютъ 1-ую ч. водорода. При всѣхъ этихъ реакціяхъ мы видимъ проявленіе тѣхъ же самыхъ относительныхъ чиселъ.

Вотъ замѣчательныя факты установленныя наблюдениемъ и опытами. Одинаковые факты требуется выразить или формулировать *правиломъ*, которое—если оно обнимаетъ большое число явленій и выражается числами—называется *закономъ*. Вышеизложенные факты выражаются въ *законъ постоянныхъ пропорцій*, который говоритъ, что элементы соединяются между собою по опредѣленнымъ вѣсовымъ отношеніямъ, и что относительныя числа двухъ элементовъ сохраняются также въ ихъ соединеніяхъ съ другими элементами.

Въ основаніи фактовъ лежатъ причины. Причину выставляютъ сначала въ видѣ *ипотезы*. Когда гипотеза обнимаетъ большое число фактовъ, когда она подтвердилась разнородными явленіями и достигла значительной степени вѣроятности, то ее называютъ *теоріею*.

Законъ постоянныхъ пропорцій проще всего объясняется *ипотезою о существованіи атомовъ*. Уже древніе греческіе философы принимали, что матерія состоитъ изъ недѣлимыхъ частичекъ—*атомовъ* или *пач*. Въ послѣдствіи это апіористическое предположеніе многократно было развиваемо, но только англійскій химикъ Дальтонъ въ 1804 году, далъ ему фактическое основаніе, примѣняя его къ объясненію закона постоянныхъ пропорцій. По этой гипотезѣ матерія составлена изъ весьма небольшихъ (но не безконечно малыхъ) частичекъ—атомовъ, которыя ни механическими ни химическими средствами нельзя болѣе дѣлить. Атомы различныхъ элементовъ обладаютъ различнымъ вѣсомъ, но всѣ атомы каждаго элемента вполне сходны и равны между собою. Сопоставленіемъ атомовъ простыхъ тѣлъ происходятъ частицы сложныхъ тѣлъ. На основаніи этихъ предположеній, законъ постоянныхъ пропорцій объясняется весьма просто. Понятно что составъ сложныхъ химическихъ тѣлъ долженъ быть постоянный, и что относительныя вѣса элементовъ, такъ какъ они выражаютъ относительныя вѣса ихъ атомовъ, во всѣхъ соединеніяхъ должны быть одинаковы.

Пока химическими изслѣдованіями установлены только относительныя вѣса атомовъ, причемъ атомъ водорода, какъ обладающій наименьшимъ вѣсомъ, принимаютъ за единицу. Въ опредѣленіи абсолютной величины атомовъ для рѣшенія химическихъ вопросовъ пока не имѣется потребности. Однако нѣкоторые физическія явленія уже допускаютъ съ довольно приближенною точностью опредѣлить и абсолютную величину атомовъ. Весьма разнородныя соображенія привели къ одинаковому выводу, что средній діаметръ атомовъ (или вѣрнѣе молекулъ) составляетъ около  $\frac{1}{50.000.000}$  части миллиметра.

Принимая, что въ вышеперасмотренныхъ галондоводородныхъ соединеніяхъ одинъ атомъ водорода связанъ съ однимъ атомомъ галоида, мы заключаемъ, что упомянутыя числа выражаютъ относительныя вѣса галондныхъ

атомовъ. Этотъ выводъ однако затрудняется въ виду болѣе сложныхъ отношеній при соединеніи элементовъ. Часто два элемента соединяются не только въ однихъ определенныхъ пропорціяхъ. Такъ наблюденія показываютъ, что 35,4 частей хлора соединяются не только съ 31,7 ч. мѣди и 100 ч. ртути, но и съ 63,4 ч. мѣди и съ 200 ч. ртути. Одна часть водорода соединяется съ 8 ч. кислорода образуя воду, а также съ 16 ч. кислорода въ соединеніе называемое перекисью водорода. Подобнымъ образомъ 1 ч. водорода соединяется съ 16 и 32 частями сѣры. Кислородъ образуетъ съ азотомъ цѣлый рядъ соединеній, по слѣдующимъ пропорціямъ:

Закись азота . . . . .	14 ч. азота и	8 ч. кислорода
Окись азота . . . . .	14 » »	16 » »
Азотистый ангидридъ . . . . .	14 » »	24 » »
Двуокись азота . . . . .	14 » »	32 » »
Азотный ангидридъ . . . . .	14 » »	40 » »

Подобныя отношенія при соединеніяхъ элементовъ наблюдаются весьма часто. Отсюда явствуетъ, что химическіе элементы способны соединяться между собою, въ нѣсколькихъ определенныхъ отношеніяхъ; однако, какъ видно изъ приведенныхъ примѣровъ, различныя количества одного изъ элементовъ (въ отношеніи одного и того же количества другого элемента) всегда находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ. Этотъ замѣчательный фактъ составляетъ законъ *многократныхъ пропорцій*, также установленный Дальтономъ въ 1807 г. Исходя отъ атомистическаго воззрѣнія, мы изъ этого должны заключить, что элементы способны соединяться между собою не только по одному атому, но и разными количествами ихъ. Этимъ значительно усложняется задача опредѣленія атомнаго вѣса элементовъ, такъ какъ она находится въ прямой зависимости отъ предполагаемаго въ сложномъ тѣлѣ числа атомовъ. Если, напримѣръ, въ окиси азота одинъ атомъ азота связанъ съ однимъ атомомъ кислорода, то относительный вѣсъ первого будетъ 14, а втораго 16. Но весьма возможно, что окись азота состоитъ изъ 2 атомовъ азота и 1 атома кислорода, или же изъ 1 атома азота и 2 атомовъ кисло-

рода; въ первомъ случаѣ атомный вѣсъ азота будетъ 7, во второмъ случаѣ атомный вѣсъ кислорода = 8. Аналитическія данныя не представляютъ ничего положительнаго для рѣшенія этихъ сомнѣній. Въ такомъ положеніи вопросъ о величинѣ атомовъ находился лѣтъ 25 тому назадъ. Для установленія настоящей величины руководствовались разными соображеніями, но положительныхъ основаній не имѣлось. Этотъ вопросъ можетъ быть рѣшенъ только на основаніи другихъ фактическихъ данныхъ; а главнымъ образомъ на основаніи удѣльных вѣсовъ химическихъ тѣлъ въ газо-или парообразномъ состояніи.

### Удѣльные вѣса газообразныхъ тѣлъ. Объемныя отношенія при ихъ соединеніи. Атомно-молекулярная теорія.

Разсмотренные нами галогенные элементы соединяются съ водородомъ только въ одномъ отношеніи. По этому предположенію, что въ нихъ 1 атомъ водорода соединенъ съ 1 атомомъ галогена будетъ самое простое и наиболѣе вѣроятное. Тогда найденныя анализомъ относительныя ихъ числа будутъ прямо выражать ихъ атомные вѣса, отнесенные къ водороду. Сравнивая эти атомныя числа (стр. 46) съ числами выражающими ихъ удѣльные вѣса въ газообразномъ состояніи, отнесенными къ водороду = 1 (см. стр. 32) мы замѣчаемъ поразительный фактъ, что оба ряда чиселъ тождественны:

Элементы	Плотности воздухъ = 1	Плотности водородъ = 1	Атомные вѣса
Водородъ	0,0693	1	1
Фторъ	(1,31)	(19)	19
Хлоръ	2,45	35,4	35,4
Бромъ	5,52	79,7	79,7
Іодъ	8,75	126,5	126,5

Изъ этого равенства атомныхъ вѣсовъ съ удѣльными вѣсами неизбѣжно слѣдуетъ тотъ выводъ, что въ равныхъ объемахъ этихъ элементарныхъ газовъ заключается одинаковое количество атомовъ. Дѣйствительно, если въ одномъ объемѣ водорода содержится наприм. 1000 атомовъ водорода, вѣсящихъ 1000 единицъ, а въ равномъ объемѣ хлора заключается также 1000 атомовъ хлора, изъ которыхъ каждый вѣситъ 35,4, то очевидно, что отношенія между атомными вѣсами и отношенія между удѣльными вѣсами (вѣсами равныхъ объемовъ газовъ) должны быть одинаковы:

$$1000 \times 1$$

1 объемъ водор.

$$1000 \times 35,4$$

1 объемъ хлора.

Эти отношенія могутъ быть выражаемы слѣдующимъ правиломъ: *атомные вѣсы галогидныхъ элементовъ пропорциональны ихъ удѣльнымъ вѣсамъ, или равны имъ* — если обѣ величины сводить на одну и ту же единицу. Слѣдуя слишкомъ поспѣшному обобщенію правило это неосновательно простирали на всѣ элементы въ газообразномъ состояніи.

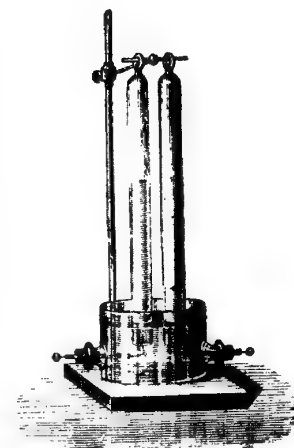
Къ подобному же, но гораздо болѣе общему выводу приводитъ и разсмотрѣніе физическихъ свойствъ газовъ и паровъ. Одинаковая упругость ихъ при давленіи (законъ Бойле-Мариотта), одинаковая расширяемость при нагреваніи (законъ Гэ-Люссака), одинаковая теплоемкость равныхъ объемовъ (законъ Делароша и Берара) — объясняются только слѣдующими предположеніями. Газы состоятъ изъ небольшихъ частичекъ, отдѣленныхъ другъ отъ друга одинаковыми расстояніями, весьма значительными въ сравненіи съ діаметромъ частичекъ (расстоянія ихъ центровъ одинаковы и претерпѣваютъ одинаковыя измѣненія). Изъ этого непосредственно слѣдуетъ, что въ равныхъ объемахъ этихъ газовъ (при одинаковыхъ условияхъ температуры и давленія) заключается одинаковое количество частичекъ. Механическая теорія тепла и газовъ, основанная на этихъ предположеніяхъ, объясняетъ одинаковыя отношенія газовъ одинаковою живую силою газовыхъ частичекъ.

Изъ положенія, что въ равныхъ объемахъ заключается одинаковое количество газовыхъ частичекъ, непосредственно выводится, что отношеніе вѣса этихъ частичекъ пропорціонально газовымъ плотностямъ, и что опредѣляя послѣднія мы вмѣстѣ съ тѣмъ находимъ и первые. Въ какомъ отношеніи эти газовыя частички (называемыя молекулами) находятся къ химическимъ наименьшимъ частичкамъ (называемымъ атомами) пока остается нерѣшеннымъ; оно выводится только изъ сличенія объемныхъ пропорцій, по которымъ газы соединяются (стр. 56). Но уже теперь намъ ясно, что для сложныхъ тѣлъ газовыя частички (молекулы) должны представляться суммами химическихъ атомовъ, такъ какъ онѣ составлены изъ атомовъ.

Изъ равенства атомныхъ вѣсовъ съ удѣльными вѣсами явствуетъ, что галогиды должны соединяться съ водородомъ въ равныхъ газовыхъ объемахъ; ибо 1 вѣсовая часть водорода соединяется съ 35,4 вѣс. частями хлора, а вѣса равныхъ объемовъ этихъ газовъ находятся въ томъ же отношеніи. Далѣе мы выводимъ: 1 в. ч. водорода, и 35,4 в.ч. хлора даютъ 36,4 ч. хлороводорода, а одинъ объемъ хлороводорода вѣситъ 18,2 (H = 1, стр. 35), — слѣдовательно, 36,4 ч. хлороводорода должны наполнять 2 объема. По этому равные объемы водорода и хлора, соединяясь, даютъ вдвое большій объемъ хлороводорода.

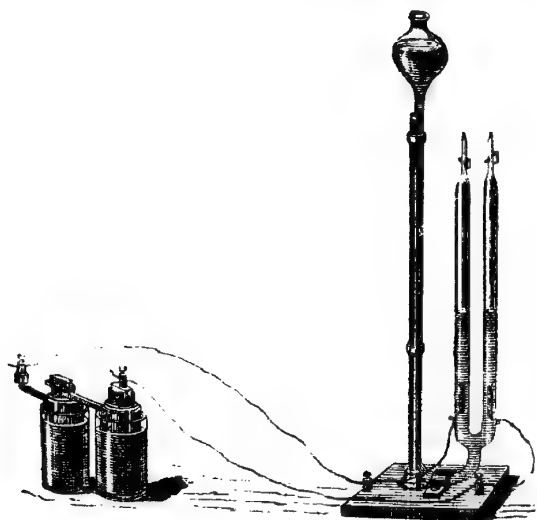
Эти выводы подтверждаются слѣдующими опытами.

1) Водный растворъ хлороводорода разлагаютъ дѣйствіемъ гальваническаго тока; выделяемые газы, хлоръ и водородъ, собираютъ отдѣльно. Электролизъ можно, произвести въ простомъ вольтаметрѣ (фиг. 21), или же, что еще лучше, употребляютъ приборъ Гофманна (фиг. 22). Двѣ цилиндрическія, снабженныя на верхнемъ концѣ кранами, трубки, соединяются нижними концами между



Фиг. 21.

собой, а также съ третьей трубкой съ воронкою, которая служитъ для наполненія прибора жидкостью. Платиновые



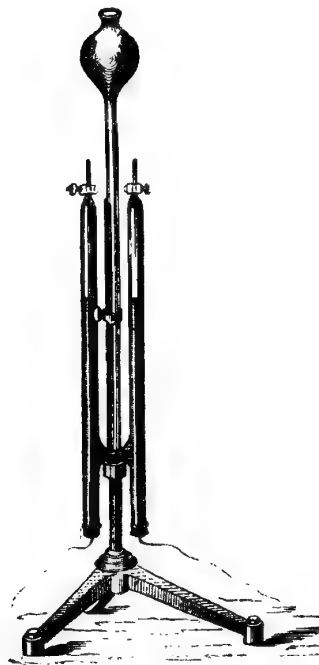
Фиг. 22.

электроды впаяны въ нижней части первыхъ двухъ трубокъ. При другомъ устройствѣ прибора Гофманна (фиг. 23), электроды вставляются помощью пробокъ. Когда выделяемые газы (въ данномъ случаѣ хлоръ) химически дѣйствуютъ на платину, то берутся угольные электроды. Для электролиза открываютъ краны, наполняютъ трубки крепкимъ растворомъ хлороводорода; затѣмъ закрываютъ краны и соединяютъ электроды съ гальванической батареей. Тогда въ обѣихъ трубкахъ мы замѣтимъ выделение и скопленіе газовъ, а именно въ *равныхъ объемахъ*. Газъ выдѣлившійся на положительномъ электродѣ по запаху, цвѣту и бѣлящимъ свойствамъ окажется хлоромъ, а другой газъ, явившійся на отрицательномъ полюсѣ, способный горѣть, будетъ водородъ.

Этотъ опытъ показываетъ, что хлороводородъ разлагается на равные объемы хлора и водорода. Обратно, что хлороводородъ образуется соединеніемъ равныхъ

объемовъ хлора и водорода, можно доказать слѣдующимъ опытомъ.

2) Стекланную трубку, снабженную у обонхъ концовъ кранами (фиг. 24), наполняютъ равными объемами хлора и водорода. Достигается это удобнѣе всего такимъ образомъ, что газъ выдѣляемый электролизомъ хлороводород-



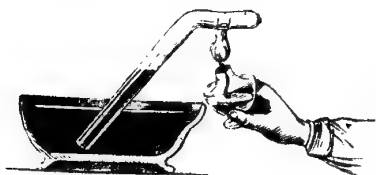
Фиг. 23.



Фиг. 24.

ной кислоты и собираемый вмѣстѣ, проводятъ черезъ трубку. Наполненіе трубки смѣсью хлора и водорода требуется производить въ темнотѣ, такъ какъ въ солнечномъ или разсѣянномъ свѣтѣ газы эти соединяются (стр. 33). Затѣмъ производятъ соединеніе газовъ въ трубкѣ, направляя на нее солнечный свѣтъ, или свѣтъ получаемый сожиганіемъ магнезіи. Тогда трубку нижнимъ концомъ опускаютъ въ воду и открываютъ кранъ: вода быстро наполнитъ трубку, растворяя образовавшійся хлороводородъ; весь водородъ и хлоръ, соединившійся въ равныхъ объемахъ, исчезли.

3) Небольшое изменение этого опыта может служить и для другого весьма важного вывода относительно отношения объема хлороводорода к объемам его составных частей. Если мы трубку наполненную равными объемами хлора и водорода, послѣ соединения ихъ въ хлороводородъ, опустимъ нижнимъ концомъ въ ртуть и откроемъ кранъ, то мы не замѣтимъ никакого изменения въ объемѣ взятой газовой смѣси, хотя она превратилась въ хлороводородъ. Этимъ доказывается сдѣланный на основаніи газовыхъ плотностей выводъ (стр. 51) что равные объемы хлора и водорода образуютъ въ двое большій объемъ хлороводорода. Или, принимая объемъ водорода за единицу, мы говоримъ, что 1 объемъ водорода соединяясь съ однимъ объемомъ хлора даетъ 2 объема хлороводорода.



Фиг. 25.

Этотъ выводъ можетъ быть подтвержденъ и слѣдующимъ опытомъ. Въ изогнутую трубку (фигура 25), наполненную ртутью, мы вводимъ газообразный хлороводородъ, а затѣмъ кусочекъ металлическаго натрія. Натрѣвая натріемъ хлороводородъ разложится; хлоръ соединится съ натріемъ, а водородъ выдѣлится въ свободномъ состояніи; объемъ его составляетъ ровно половину объема взятого хлороводорода.

Подобнымъ образомъ можно показать, что изъ двухъ объемовъ брома и іодо-водорода получается 1 объемъ водорода. Далѣе, изъ плотности парообразнаго брома и іода слѣдуетъ, что количества этихъ элементовъ, связывающіяся съ однимъ объемомъ (1 частью) водорода, въ парообразномъ состояніи также наполняютъ по одному объему. Слѣдовательно 1 об. водорода и 1 об. парообразнаго брома даютъ 2 об.  $HBr$ , и 1 об. водорода и 1 об. парообразнаго іода даютъ 2 об.  $HI$ .

Объемныя отношенія при взаимодействіи газовъ впервые были обследованы Гэ-Люссакомъ (1805—1808), который вывелъ изъ нихъ слѣдующіе два эмпирическихъ закона: 1) газы соединяются

въ простыхъ кратныхъ объемахъ, 2) объемъ происходящаго тѣла находится въ простомъ кратномъ отношеніи къ объему составныхъ частей.

Если сличить найденный Гэ-Люссакомъ фактъ, что при химическомъ соединеніи газовъ проявляются простыя объемныя отношенія, съ фактомъ найденнымъ Дальтономъ, что въсовныя количества соединяющихся элементовъ также находятся въ простомъ отношеніи, и если допустить атомистическое строеніе вещества, — то изъ этого слѣдуетъ, что количества газовыхъ частичекъ (молекулъ), заключающіяся въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ должны находиться въ весьма простомъ отношеніи. Самое же простое и по этому наиболее вѣроятное предположеніе будетъ то, что количества молекулъ, заключающіяся въ равныхъ объемахъ газовъ, одинаковы (срав. стр. 48) Эти заключенія уже были выведены Авогадро (1811 г.) и Амперомъ (1814 г.)

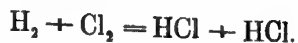
Изъ вышеизложеннаго явствуетъ, что количества галогеноводородовъ (а также, какъ мы увидимъ, всѣхъ сложныхъ тѣлъ), соответствующія ихъ формуламъ, занимаютъ въ газообразномъ состояніи вдвое большій объемъ, чѣмъ 1 ч. водорода или 35,4 ч. хлора. Между тѣмъ какъ удѣльные вѣса (въ газообразномъ состояніи) простыхъ тѣлъ равняются ихъ атомнымъ вѣсамъ (стр. 49), удѣльные вѣса сложныхъ тѣлъ равняются только половинѣ вѣса, выражаемаго ихъ формулою. Изъ этого слѣдуетъ, что въ равныхъ газовыхъ объемахъ сложныхъ тѣлъ находится только половина количества атомовъ или частичекъ, чѣмъ въ равномъ объемѣ простыхъ тѣлъ. Дѣйствительно, 1 объемъ  $H$ , заключающій  $n$  атомовъ  $H$ , соединяется съ 1 объемомъ хлора, заключающимъ также  $n$  атомовъ  $Cl$ ; образующіяся  $n$  частичекъ  $HCl$  наполняютъ 2 объема, слѣдовательно, въ 1 объемѣ имѣется только  $\frac{n}{2}$  частичекъ  $HCl$ :



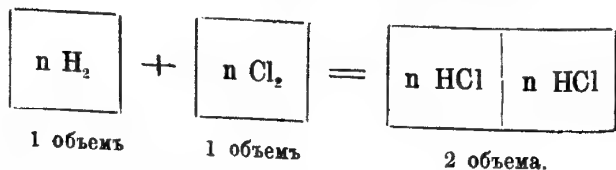
Выводъ этотъ противорѣчитъ общему положенію основанному на всѣхъ физическихъ свойствахъ газовъ (стр. 50), что всѣ газы, какъ простые такъ и сложные, должны заключать въ равныхъ объемахъ одинаковое число атомовъ или частичекъ. Это противорѣчіе, долгое время препатствовавшее водворенію въ химіи атомно-объемной теоріи, весьма просто разрѣшается предположеніемъ, изложен-

нымъ уже въ 1811 году итальянскимъ физикомъ *Авогадро*. Слѣдуетъ различать двоякаго рода частички: *молекулы* (molecul) или *частицы* и *атомы* или *пай*. Въ газахъ наименьшія частички суть не атомы, а молекулы, состоящія изъ нѣсколькихъ атомовъ. Что молекулы сложныхъ тѣлъ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ—очевидно, но и простые элементы въ свободномъ состояніи образуютъ молекулы, состоящія изъ нѣсколькихъ — обыкновенно изъ двухъ атомовъ. Вышеизложенное правило (стр. 50) «что въ равныхъ газовыхъ объемахъ галондныхъ элементовъ заключается одинаковое количество атомовъ» мы поэтому должны выразить такимъ образомъ: въ равныхъ объемахъ всѣхъ газовъ заключается одинаковое количество молекулъ—законъ Авогадро.

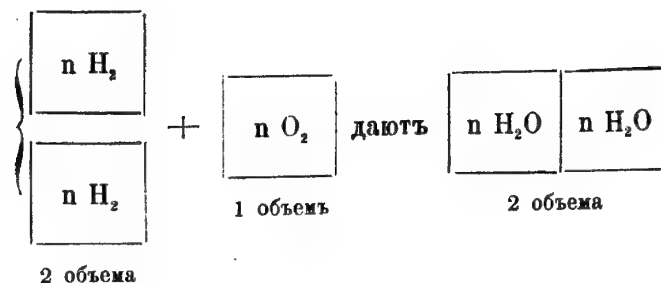
Процессъ взаимодѣйствія водорода съ хлоромъ (и галондами вообще) по этому слѣдуетъ выразить слѣдующимъ образомъ: молекула водорода, состоящая изъ двухъ атомовъ, дѣйствуетъ на молекулу хлора, состоящую также изъ двухъ атомовъ хлора,—отчего образуются двѣ молекулы хлороводорода:



Тогда понятно, что хлороводородъ въ равномъ объемѣ заключаетъ столько же молекулъ, какъ и водородъ или хлоръ—что видно изъ слѣдующаго изображенія:



Подобнымъ образомъ 2 объема водорода, (заключающіе 2 n молекулъ) съ 1 объемомъ кислорода (содержащимъ n молекулъ) даютъ 2 объема водянаго пара—слѣдовательно 2 n молекулъ воды, H<sub>2</sub>O. Въ 2 n молекулахъ H<sub>2</sub>O заключается 2 n атомовъ кислорода; по этому въ n молекулахъ кислорода содержится 2 n атомовъ кислорода—или одна молекула кислорода состоитъ изъ двухъ атомовъ:



Такимъ же образомъ выводится, что молекула азота состоитъ изъ двухъ атомовъ (N<sub>2</sub>), молекула фосфора изъ 4 атомовъ (P<sub>4</sub>), и т. д.

Странный на первый взглядъ выводъ, вытекающій изъ закона Авогадро—что элементы въ свободномъ состояніи состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, подтверждается однако весьма многими отношеніями, к. т.: существованіемъ аллотропическихъ модификацій элементовъ (см. озонъ), химическими реакціями ихъ образованія (см. перекись водорода); далѣе дѣйствіемъ ихъ въ состояніи выдѣленія. Мы видѣли (стр. 28), что кислородъ, выдѣленный изъ воды хлоромъ, дѣйствуетъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ свободный кислородъ. Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ въ состояніи выдѣленія (*in statu nascenti*) и другіе элементы, преимущественно водородъ. Причина тому на основаніи вышеизложеннаго понятна. Свободные элементы (молекулы ихъ) представляютъ соединенія двухъ или нѣсколькихъ атомовъ, химическое сродство которыхъ частью уже насыщено между собою. Въ моментъ же выдѣленія изъ сложныхъ соединений, атомы находятся въ свободномъ состояніи и поэтому должны проявлять всю свою энергію.

Все вышеизложенное можно выразить слѣдующими положеніями:

«Всѣ тѣла состоятъ изъ элементарныхъ атомовъ. Атомы соединяются между собою и образуютъ молекулы сложныхъ и простыхъ тѣлъ. Молекулы суть наименьшія частички существующія въ свободномъ состояніи. Въ равныхъ объемахъ всѣхъ газообразныхъ тѣлъ, заключается одинаковое количество молекулъ. Поэтому, молекуляр-

ные вѣса всѣхъ тѣлъ занимаютъ въ газообразномъ состояніи равные объемы; удѣльные вѣса, слѣдовательно, находятся между собою въ томъ же отношеніи, какъ и молекулярные вѣса. Удѣльные вѣса (газовые плотности) относить обыкновенно къ водороду=1, а молекулярные вѣса къ  $H_2=2$ , поэтому удѣльные вѣса равняются половинѣ молекулярныхъ вѣсовъ. Атомные вѣса относятся къ водороду=1, поэтому удѣльные вѣса элементовъ, молекулы которыхъ состоятъ изъ двухъ атомовъ, равняются атомнымъ вѣсамъ:

Атомы	Молекулы	Удѣльные вѣса
H = 1	$H_2 = 2$	1
Cl = 35,4	$Cl_2 = 70,8$	35,4
Br = 79,7	$Br_2 = 159,4$	79,7
I = 126,5	$I_2 = 253$	126,5
	HCl = 36,4	18,2
	HBr = 80,7	40,3
	HI = 127,5	63,7
O = 16	$O_2 = 32$	16
	$H_2O = 18$	9
N = 14	$N_2 = 28$	14
	$H_3N = 17$	8,5
P = 31	$P_4 = 124$	62
	$H_3P = 34$	17

Болѣ простой и понятный способъ вывода, что молекулы элементарныхъ тѣлъ состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ слѣдующій: Мы исходимъ изъ закона Авогадро, что въ равныхъ объемахъ всѣхъ газовъ и паровъ заключаются одинаковыя количества молекулъ. Этотъ законъ (или вѣрнѣе гипотеза) не можетъ быть математически доказанъ, какъ нельзя доказать любую коренную гипотезу. Но согласуясь со всѣми фактами и составляя основаніе механической теоріи газовъ, законъ Авогадро имѣетъ весьма высокую степень вѣроятія. Изъ него неизбежно слѣдуетъ, что молекулярные вѣса всѣхъ тѣлъ пропорциональны ихъ газовымъ плотностямъ. Эти газовыя плотности, отнесенныя къ водороду=1, слѣдующія: для HCl=18,2, для HBr=40,3, для HI=63,7, и т. д. Анализъ же показываетъ, что съ 1 частью водорода соединено въ HCl 35,4 ч. хлора, въ HBr—79,7 ч. брома, въ HI—126,5 ч. йода

(стр. 46). А такъ какъ единица вѣса принята за вѣсъ одного атома водорода, а съ нимъ въ хлороводородѣ соединено 35,4 ч. хлора, то молекула хлороводорода, содержащая по крайней мѣрѣ одинъ атомъ водорода, должна вѣсить по крайней мѣрѣ 36,4—то есть, она вдвое больше газовой плотности, равняющейся 18,2. Слѣдовательно, молекулярные вѣса и всѣхъ другихъ тѣлъ, такъ какъ они пропорциональны газовымъ плотностямъ, также должны быть вдвое больше газовыхъ плотностей (отнесенныхъ къ водороду=1). И такъ молекула водорода=2 и состоитъ изъ двухъ атомовъ, такъ какъ вѣсъ атома водорода принять=1. Молекула хлора вѣситъ 70,8 единицы вѣса и состоитъ изъ двухъ атомовъ ( $Cl_2$ ), если вѣсъ атома хлора принять=35,4. Но было бы также возможнымъ, что вѣсъ атома хлора составляетъ только половину (или другое меньшее кратное) отъ 35,4; тогда молекула хлора состояла бы изъ 4 атомовъ ( $Cl_4=70,8$ , Cl принять=17,7) и формула хлороводорода была бы  $HCl_2$ . Изъ газовыхъ плотностей элементовъ мы только находимъ ихъ молекулярные вѣса. Атомные вѣса мы выводимъ изъ молекулярныхъ вѣсовъ ихъ соединений, принимая за атомный вѣсъ наименьшее количество элемента, находящееся анализомъ въ молекулѣ какого либо изъ его соединений. Такъ въ молекулѣ соединений хлора никогда не заключается меньше 35,4 частей. Что найденныя этимъ путемъ максимальныя величины соответствуютъ дѣйствительнымъ относительнымъ атомнымъ величинамъ, это подтверждается тождествомъ этихъ чиселъ съ атомными числами, выведенными изъ теплосмекости элементовъ. Полное же убѣжденіе въ вѣрности ихъ мы получаемъ изъ закона періодичности, выведеннаго на основаніи этихъ чиселъ.

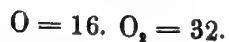
Если принять 1 часть водорода за единицу вѣса и объема, то 2 части водорода или одна молекула  $H_2$  будетъ занимать два объема; поэтому говорятъ (хотя неправильно), что молекулы занимаютъ два объема, а молекулярныя формулы называютъ двухъобъемными. Объемъ молекулъ и атомовъ намъ не извѣстенъ, мы только знаемъ, что въ равныхъ газовыхъ объемахъ заключается одинаковое число молекулъ.

Совокупность этихъ выводовъ и обобщеній, лежащая въ основаніи современной химіи, составляетъ молекулярно-атомное ученіе. Подтверждаясь многими другими разнообразными явленіями, в. т. теплосмекостью элементовъ, и объясняя вполне удовлетворительнымъ образомъ всѣ количественныя отношенія при взаимодѣйствіи химическихъ тѣлъ,—это ученіе по справедливости называютъ теорією (см. стр. 47).

## ГРУППА КИСЛОРОДА.

Къ этой группѣ принадлежатъ элементы: кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ, представляющіе полную аналогию по ихъ химическому характеру. Они соединяются съ двумя паями водорода.

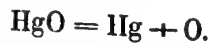
### I. Кислородъ.



Кислородъ (Oxygenium) есть самый распространенный на землѣ элементъ. Въ свободномъ состояніи онъ находится въ воздухѣ, въ соединеніи съ водородомъ образуетъ воду. Онъ входитъ въ составъ большинства минеральныхъ и органическихъ тѣлъ.

Онъ былъ открытъ англійскимъ химикомъ *Пристлеемъ* (1774 г.) и шведскимъ химикомъ *Шееле* (1775 г.), но только *Лавуазье* (1774—1781) показалъ его значеніе и роль, которую онъ играетъ при процессахъ горѣнія, дыханія и окисленія.

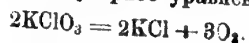
**Полученіе.** Красную окись ртути, соединеніе ртути съ кислородомъ, накалываютъ въ небольшой стеклянной ретортѣ. При этомъ она разлагается на кислородъ, выдѣляющійся въ видѣ газа, и на ртуть, собирающуюся въ горлѣ реторты въ видѣ капель:



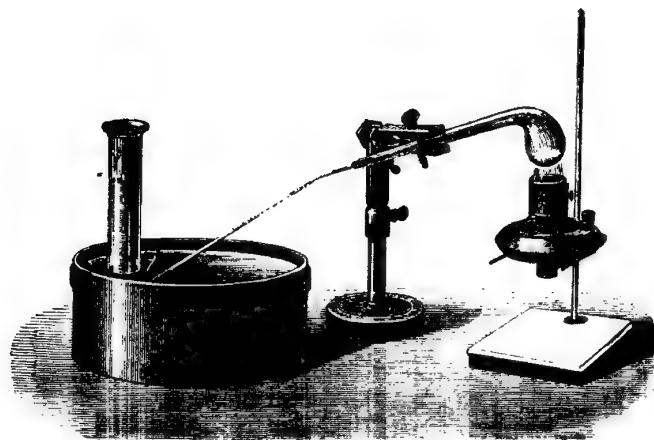
Болѣе удобный, лабораторный способъ слѣдующій. Бертолетову соль—соединеніе калия, хлора и кислорода—накалываютъ въ стеклянной ретортѣ или колбѣ (фигура 26), при чемъ она разлагается на хлористый калий и кислородъ:



\*) Употребляемая здѣсь, какъ и въ предыдущемъ, формулы выражаютъ только способъ реакціи и относительныя количества дѣйствующихъ тѣлъ; требуется имѣть въ виду, что свободные атомы не существуютъ, но что они всегда являются связанными въ молекулахъ. Поэтому вѣрное молекулярное уравненіе было бы:



Выдѣленіе кислорода идетъ болѣе равномерно и требуетъ менѣе сильнаго накалыванія, если къ измелченной бертолетовой соли примѣшать нѣкоторое количество окиси желѣза или перекиси марганца. Выдѣляющійся газъ собираютъ въ газометръ надъ водою.



Фиг. 26.

Весьма чистый кислородъ получаютъ, нагревая хромокаліевую соль съ сѣрною кислотой:



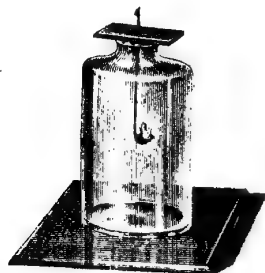
Кромѣ указанныхъ, кислородъ можетъ быть добываемъ еще многими другими способами, к. т. накалываніемъ перекисей марганца и барія, кипяченіемъ раствора бѣлпльной извести съ небольшимъ количествомъ перекиси калия, разложеніемъ сѣрной кислоты. Способы эти, применяемые въ технику, будутъ рассмотрѣны впоследствии.

Изъ воды кислородъ можетъ быть получаемъ при дѣйствіи хлора (стр. 27) или же при разложеніи ея гальваническимъ токомъ.

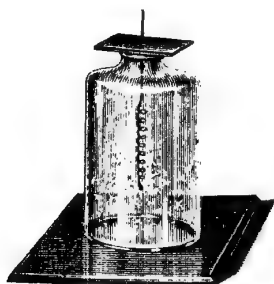
**Свойства.** Кислородъ есть газъ безцвѣтный, безъ запаха и вкуса. При 130° онъ сгущается давленіемъ 273 атмосферъ въ безцвѣтную жидкость, удѣльнаго вѣса 0,98

(ср. стр. 21). Удельный вес газообразного кислорода 16 ( $H=1$ ) или 1,1056 (воздух = 1). Воды кислород мало растворимъ: 100 объемовъ воды при  $0^\circ$  растворяютъ 4,1 объема, при  $15^\circ$ —2,9 объема кислорода. Въ безводномъ спирте кислородъ растворяется гораздо легче (28 об. въ 100 об.).

Кислородъ способенъ соединяться со всеми элементами, за исключеніемъ лишь фтора. Когда процессъ соединенія происходитъ быстро, то обыкновенно замѣчается выдѣленіе свѣта и пламени. Горѣніе на воздухѣ обуславливается соединеніемъ горючихъ тѣлъ съ кислородомъ, котораго заключается въ воздухѣ около 23%. Въ чистомъ же кислородѣ горѣніе происходитъ гораздо энергичнѣе. Тлѣющій уголь или лучина въ кислородѣ тотчасъ загораются; сѣра и фосфоръ, зажженные на воздухѣ, горятъ въ немъ весьма яркимъ пламенемъ (фиг. 27). Даже желѣзо способно горѣть въ немъ. Для этого опыта берутъ стальную часовую пружину, прикрѣпляютъ къ нижнему концу ея кусокъ трута, зажигаютъ трутъ и опускаютъ пружину въ стеллянку, наполненную кислородомъ (фиг. 28).



Фиг. 27.



Фиг. 28.

Тогда трутъ загорается и накаливаетъ пружину, которая начинаетъ горѣть, выдѣляя весьма яркій свѣтъ; при этомъ выдѣляется столько тепла, что образовавшаяся закаленная желѣза плавится и разлетается въ видѣ накаленныхъ шариковъ (чтобы предохранить стеллянку, дно ея покрываютъ слоемъ песка). Подобное же горѣніе же-

лѣза можно производить въ пламени простой спиртовой лампочки, если въ пламя впустить струю кислорода.

Соединеніе кислорода съ водородомъ происходитъ при накалываніи, дѣйствіемъ губчатой платины (стр. 22) и электрической искры. Продуктомъ соединенія, какъ мы уже видѣли, является вода (стр. 21). Водородъ горитъ въ кислородѣ пламенемъ, обратно кислородъ горитъ въ атмосферѣ водорода; опыты эти производятъ также какъ при хлороводородѣ (стр. 33). Если къ смѣси кислорода съ водородомъ, заключающейся въ стеллянѣ съ узкимъ отверстіемъ, поднести пламя, то происходитъ сильный взрывъ и стеллянка обыкновенно разлетается въдребезги. Для безопасности опыта, берутъ стеллянку вмѣстимостью въ 4—6 унцъ и обертываютъ ее полотномъ, удерживающимъ осколки стекла. Взрывъ бываетъ наиболѣе силенъ, если на 1 объемъ кислорода взято 2 объема водорода. Такая смѣсь называется *гремучимъ газомъ*. Кислородо-водородное пламя слабо свѣтится, но имѣетъ весьма высокую температуру; 1 ч. Н и 8 ч. О отдѣляютъ 34,460 единицъ тепла, способныхъ нагрѣть 344,6 ч. воды отъ  $0^\circ$  до  $100^\circ$ . Для полученія водородо-кислороднаго пламени, служащаго для плавленія тугоплавкихъ тѣлъ, к. т. платины, употребляютъ краны для гремучаго газа (фигура 29), которые отдѣльно проводятъ водородъ и кислородъ,

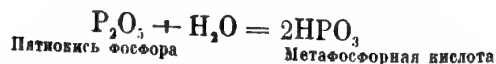
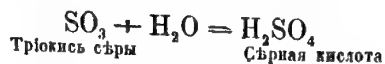


Фиг. 29.

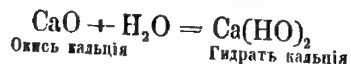
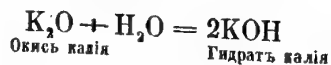
допуская смѣшеніе ихъ только у выхода. Если направить получаемое пламя на кусокъ извести, то послѣдняя сильно накаливается и даетъ весьма яркій свѣтъ—*друммондовъ свѣтъ*.

Процессъ соединенія кислорода съ другими тѣлами называютъ *окисленіемъ*, вслѣдствіе того, что при немъ иногда

получаются кислотныя тѣла. Если въ стеклянку, гдѣ происходило горѣніе угля, фосфора, сѣры, налить воды и взболтать, то вода окраситъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Отъ этого явленія и произошло названіе кислородъ (Oxygenium). Полагали, что кислотный характеръ всегда обуславливается кислородомъ. Мы однако же знаемъ, что существуютъ кислоты HCl, HBr, HI, которыя не содержатъ кислорода. Кислородъ только съ нѣкоторыми элементами даетъ *кислотныя* соединенія или вѣрнѣе *окислы*, способные давать съ водою *кислоты*. Къ такимъ элементамъ принадлежатъ всѣ металлоиды. Такъ окислы сѣры, фосфора, хлора даютъ соотвѣтствующія кислоты:



Металлы же съ кислородомъ даютъ *окислы основныя*, которые съ водою переходятъ въ *гидроокиси* или *гидраты*, имѣющіе щелочныя свойства:

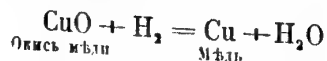


Соединеніемъ этихъ кислотныхъ окисловъ съ основными окислами и гидратами происходятъ соли.

Третіе окислы индифферентны и съ водою не даютъ соотвѣтствующихъ кислотъ ни основаній:



Обратный процессъ, отнятіе кислорода, называется *раскисленіемъ* или *возстановленіемъ*; онъ происходитъ часто дѣйствіемъ водорода, отнимающаго и соединяющагося съ кислородомъ. Такъ многіе окислы возстановляются водородомъ при накаливаніи:



Тѣла, дѣйствующія подобнымъ образомъ, называются *раскисляющими*.

### О з о н ъ. O<sub>3</sub>.

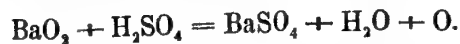
Открытъ въ 1840 г. Шенбейномъ.

Озонъ есть особенное видоизмѣненіе кислорода, отличающееся характернымъ запахомъ и энергичностью химическаго дѣйствія, вслѣдствіе чего онъ и названъ *дѣйствующимъ кислородомъ*. Онъ образуется изъ кислорода при весьма различныхъ условіяхъ, являясь почти всегда гдѣ выделяется свободный кислородъ, или гдѣ кислородъ участвуетъ при реакціи. Такъ онъ образуется почти при каждомъ медленномъ окисленіи, при неполномъ стараніи тѣлъ, при дѣйствіи электричества на кислородъ или воздухъ, при электролизѣ воды. Во всѣхъ этихъ случаяхъ никогда весь кислородъ не превращается въ озонъ, но только часть его—не больше 6 процентовъ. Для полученія озона служатъ слѣдующіе способы:

1) Въ объемистую стеклянку кладутъ нѣсколько палочекъ фосфора, обливаютъ его водою такъ, чтобы онъ только частью былъ покрытъ ею, и оставляютъ стоять нѣсколько часовъ. Или же, пропускаютъ кислородъ черезъ трубку, содержащую смоченные водою куски фосфора.

2) Пропускаютъ искры электрической машины или румкорфовой спирали черезъ кислородъ. Выгоднѣе дѣйствовать на кислородъ тихимъ разрядомъ сильнаго индукціоннаго тока (приборъ Бабо или Сименса); тогда до 6% кислорода превращается въ озонъ.

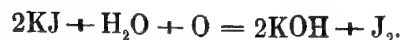
3) Въ охлажденную сѣрную кислоту бросаютъ небольшими порціями порошокъ перекиси барія (или марганцово-калиевой соли) (фигура 30):



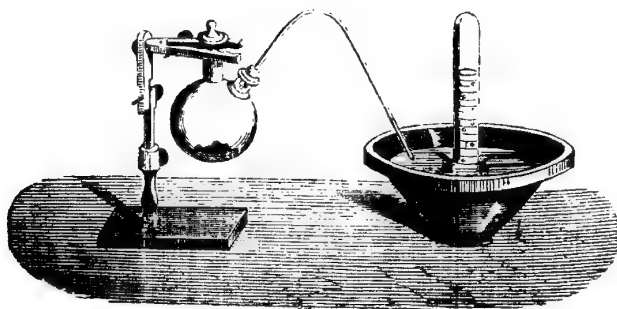
Выдѣляющійся кислородъ, весьма богатый озономъ, собираютъ надъ водою.

*Свойства.* Озонъ обладаетъ весьма сильнымъ характернымъ запахомъ, вызывающимъ, при продолжительномъ

вдыханіи, рвоту. При нагреваніи (до  $230^{\circ}$ — $300^{\circ}$ ) озонъ снова превращается въ кислородъ. Въ чистой водѣ онъ нѣсколько растворяется; большая же часть озона превращается водою при раствореніи въ кислородъ. Окисляющая способность его, особенно во влажномъ состояніи весьма сильна даже при обыкновенной температурѣ. Фосфоръ, сѣра, мышьякъ даютъ высшія степени ихъ окисленія; амміакъ превращается въ азотистую и азотную кислоты; серебро и свинецъ въ перекиси, — бумага, пропитанная уксусно-свинцовою солью, бурѣетъ. Изъ іодистаго калия онъ выдѣляетъ іодъ:



Всѣ органическія вещества окисляются имъ; вслѣдствіе чего, въ приборахъ, служащихъ для полученія озона,



Фиг. 30.

каучукъ долженъ быть устраненъ. Растворы красящихъ веществъ (индиго, лакмуса) обезцвѣчиваются. Спиртовой растворъ гваяковой смолы окрашивается озономъ въ голубой цвѣтъ.

Для обнаруженія озона обыкновенно употребляютъ такъ называемую іодо-крахмальную бумажку: бумагу пропитываютъ растворомъ іодистаго калия и крахмальнымъ клейстеромъ. Выдѣляемый озономъ, изъ іодистаго калия, іодъ окрашиваетъ крахмальны

клейстеръ въ синій цвѣтъ. Кромѣ того употребляютъ еще бумагу, пропитанную гваяковою тинктурою, или уксусно-свинцовой солью; первая отъ озона синѣетъ, вторая бурѣетъ. Однако и другія вещества, к. т. хлоръ, бромъ, двуокись азота, азотистая кислота — окрашиваютъ іодо-крахмальную и гваяковую бумажки. Чтобы различить озонъ отъ этихъ веществъ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: Берутъ двѣ красныя лакмусовыя бумажки, изъ которыхъ одна пропитана растворомъ іодистаго калия, и подвергаютъ ихъ дѣйствию испытываемаго газа (воздуха). Въ присутствіи озона КІ переходитъ въ фдкое кали, окрашивающее лакмусъ въ голубой цвѣтъ. Другая бумага служитъ для удостовѣренія въ отсутствіи амміака и другихъ щелочныхъ веществъ. Или же употребляютъ для обнаруженія озона бумагу пропитанную растворомъ закиси талія, которая, неизмѣняясь отъ окисловъ азота, окрашивается озономъ въ бурый цвѣтъ.

Образуясь изъ чистаго кислорода, озонъ есть сгущенный кислородъ, частица котораго состоитъ изъ трехъ атомовъ:

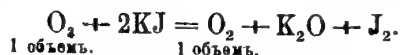


Это доказывается слѣдующими опытами. При озонированіи кислорода его объемъ сокращается, а при накаливаніи (разложеніемъ озона) онъ снова расширяется до первоначальнаго объема. Если озонированный кислородъ привести въ прикосновеніе съ терпентиннымъ или коричнымъ масломъ, то весь озонъ поглощается и объемъ газа сокращается. Сравнивая это сокращеніе (выражающее объемъ озона), съ расширеніемъ при накаливаніи, находимъ, что оно вдвое больше послѣдняго: это значитъ, что 2 объема озона, разлагаясь, даютъ 3 объема кислорода. Изъ этого выводимъ, что удѣльный вѣсъ озона въ  $1\frac{1}{2}$  раза больше кислорода, и что если частица кислорода состоитъ изъ двухъ атомовъ, то частица озона должна содержать три атома.

Этотъ выводъ подтверждается также опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса озона, по скорости его диффузіи. Онъ найденъ = 24 (водородъ = 1); слѣдовательно, частица озона =  $24 \times 2 = 48$ , т. е. она состоитъ изъ трехъ атомовъ кислорода,  $48 = 3 \times 16 = \text{O}_3$ .

При дѣйствиіи раствора іодистаго калия или ртути на озонированный кислородъ, объемъ газа не измѣняется, хотя уничтожается весь озонъ. Изъ этого заключаемъ,

что при окислении азотъ дѣйствуетъ только однимъ атомомъ кислорода, а остальные два атома, соединяясь, даютъ обыкновенный кислородъ, занимающій тотъ же самый объемъ:



Вслѣдствіе этого содержанія, озонъ называютъ также окисленнымъ кислородомъ, т. е. свободный кислородъ  $\text{O}_2$ , соединенный еще съ однимъ атомомъ О. Количество озона опредѣляютъ по количеству выделяемаго имъ іода.

Поэтому элементарное тѣло кислородъ, въ свободномъ состояніи, существуетъ въ двухъ различныхъ состояніяхъ — *аллотропическихъ модификаціяхъ*, — въ видѣ обыкновеннаго кислорода и въ видѣ озона. Мы увидимъ впоследствии, что часто тѣла одного и того же состава обладаютъ различными физическими и химическими свойствами: такіа тѣла называютъ *изомерными*, а явленіе *изомерію*. Изомерію элементарныхъ тѣлъ называютъ *аллотропію*; она объясняется различнымъ количествомъ атомовъ въ частницѣ.

Явленія изомеріи служатъ убѣдительнымъ доводомъ атомистическаго сложенія вещества. Если при химическомъ соединеніи тѣла сливались бы взаимно, то существованіе изомерныхъ тѣлъ было бы невысказуемо. Мы поэтому должны принять сопоставленіе вещественныхъ частичекъ (атомовъ), а изомерію объяснить различною группировкою атомовъ. Аллотропія подтверждаетъ выводъ, полученный изъ сличенія плотности газовъ, что молекулы элементовъ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ.

Мы видѣли что терпентинное и коричневое масла (а также и другія эфирныя масла) поглощаютъ озонъ. Они однако окисляются имъ только весьма медленно и озонъ въ нихъ находится въ особенномъ состояніи. Въ такомъ состояніи озонъ дѣйствуетъ иногда какъ свободный озонъ; въ другихъ же случаяхъ, дѣйствіе его проявляется только присутствіемъ нѣкоторыхъ другихъ веществъ, которыя называются *передателями озона*; въ нихъ относятся губча-

тая платина, желѣзный купоросъ, кровавые шарики. Такъ напр. старое пожелтѣвшее терпентинное масло не дѣйствуетъ на іодо-крахмальную бумажку; если же прибавить къ нему немного желѣзнаго купороса, то бумажка тотчасъ синѣетъ.

Образуясь дѣйствіемъ электричества, а также, вѣроятно, при каждомъ случаѣ окисленія и горѣнія, при быстромъ испареніи воды (на градирняхъ) — озонъ почти всегда встрѣчается въ воздухѣ, преимущественно послѣ грозы; въ 100 литрахъ воздуха заключается обыкновенно 1—10 миллигр. \*). Въ городахъ и заселенныхъ мѣстностяхъ его содержаніе гораздо меньше, чѣмъ въ деревняхъ среди растительности. Роль, которую онъ играетъ въ природномъ хозяйствѣ, вѣроятно, весьма важна, но мало еще обследована. Онъ участвуетъ, вѣроятно, при процессахъ дыханія животныхъ и растений, обуславливающихъ дѣйствіемъ кровавыхъ шариковъ и хлорофилла, способныхъ озонировать кислородъ.

*Антозонъ*, разсматриваемый какъ особенное видоизмѣненіе кислорода, вѣроятно, тождественъ съ озономъ.

## Соединенія кислорода съ водородомъ.

### 1. Вода.

$$\text{H}_2\text{O} = 18. \text{ Плотность пара} = 9.$$

Вода, продуктъ соединенія водорода и кислорода, образуется при весьма многихъ реакціяхъ двойнаго разложенія, е. т. при образованіи солей изъ кислотъ и оснований (стр. 37). Образованіе ея при горѣніи (срав. фиг. 9) впервые было замѣчено *Кевендишемъ* (1781 г.). Вѣсовой составъ ея опредѣленъ былъ *Лавуазье* (1783 г.). Затѣмъ *Гелюссакъ* показалъ (1805 г.), что она образуется соединеніемъ 2 объемовъ водорода и 1 объема кислорода.

*Физическія свойства.* Химически чистая вода получается перегонкою природной воды, въ которой почти

\*) По изслѣдованіямъ Шане присутствіе озона въ воздухѣ не показано.

всегда растворены постороннія примѣси. Она является въ трехъ состояніяхъ: въ жидкомъ, твердомъ и газообразномъ. Если охлаждать воду, то она сжимается и достигаетъ при  $+4^{\circ}$  Ц. наибольшей плотности—максимумъ сжатія. Одинъ кубическій сантиметръ такой воды представляетъ вѣсъ одного грамма. При дальнѣйшемъ охлажденіи, вода снова расширяется, объемъ ея увеличивается, а удѣльный вѣсъ поэтому уменьшается. Вода при  $0^{\circ}$  въ 773 раза тяжелѣе воздуха.

При дальнѣйшемъ охлажденіи, вода превращается въ ледъ. Температура затвердѣванія воды, или вѣрнѣе таенія льда, принята за  $0^{\circ}$  термометрической шкалы по Цельзіусу; вода, находящаяся въ покоѣ, можетъ быть охлаждаема значительно ниже  $0^{\circ}$ , не затвердѣвая, — температура же плавленія всѣхъ тѣлъ постоянна. При превращеніи въ ледъ происходитъ значительное расширение: 100 объемовъ воды при  $0^{\circ}$  даютъ 107 объемовъ льда;—уд. вѣсъ льда = 0,93. Ледъ кристаллизуется въ формахъ гексагональной системы.

Различныя тѣла для одинаковаго нагреванія требуютъ различныя количества тепла. Эта *теплоемкость* для воды больше, чѣмъ для всѣхъ извѣстныхъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ. Поэтому, количество тепла, требуемое для нагреванія одной части воды отъ  $0^{\circ}$  до  $1^{\circ}$ , принимаютъ за единицу тепла (calorie). Теплоемкость тѣлъ въ твердомъ состояніи всегда меньше, чѣмъ въ жидкомъ состояніи; теплоемкость льда = 0,504. Оттого то, при переходѣ жидкости въ твердое тѣло, всегда выдѣляется тепло; обратно, при переходѣ твердаго тѣла въ жидкое, поглощается тепло. *Скрытая теплота плавленія* для льда = 79 единицамъ тепла; это значитъ, что для плавленія 1 части льда требуется количество тепла, могущее нагревать 1 часть воды отъ  $0$  до  $79^{\circ}$ .

Будучи нагрѣта, вода вскипаетъ и превращается въ паръ. Температура кипѣнія зависитъ отъ атмосфернаго давленія; въ безвоздушномъ пространствѣ вода вскипаетъ уже при  $0^{\circ}$ . Кромѣ того, температура кипѣнія жидкостей измѣняется, если въ нихъ растворены другія тѣла; температура же паровъ для всѣхъ жидкостей при данномъ давленіи постоянна. Температуру водяныхъ паровъ, при

барометрическомъ давленіи 760 миллиметровъ, принимаютъ =  $100^{\circ}$  термометрической шкалы по Цельзіусу ( $80^{\circ}$  по Реомюру).

Одинъ объемъ воды при  $100^{\circ}$  даетъ 1696 объемовъ пара той же температуры. Плотность водянаго пара = 0,6234 (воздухъ = 1) или = 9 (водородъ = 1). Одинъ литръ водянаго пара вѣситъ 0,8064 гр.

Испареніе воды, какъ и другихъ жидкостей, происходитъ не только при кипѣніи, но и при всѣхъ другихъ температурахъ. Сила испаренія, или *упругость пара*, обнаруживающая нѣкоторое давленіе на окружающую среду, измѣняется высотой ртутнаго столба, который она способна уравновѣсить. Упругость водяныхъ паровъ при различныхъ температурахъ выражается слѣдующею таблицей:

Температура.	Упругость.	Температура.	Упругость.
— 20 Ц.	0,39 М. м.	40 Ц.	54,9 М. м.
— 10 „	2,09 „	60 „	148,8 „
0 „	4,6 „	80 „	354,6 „
+ 10 „	9,1 „	100 „	760,0 „
„ 20 „	17,39 „	120 „	1491,0 „

Влажные газы поэтому занимаютъ большій объемъ, чѣмъ сухіе, и вышеприведенная таблица можетъ служить для вычисленія объема сухаго газа, по наблюдаемому объему газа, насыщеннаго водяными парами.

Для превращенія жидкости въ паръ требуется нѣкоторое количество тепла, которое израсходуется на внутреннюю и внѣшнюю работу. *Скрытое тепло испаренія воды* при  $100^{\circ}$  = 536,5 единицъ тепла; это значитъ, что для превращенія 1 части воды при  $100^{\circ}$  въ паръ, поглощается количество тепла, способное нагрѣть 536,5 частей воды отъ  $0^{\circ}$  до  $1^{\circ}$ .

Газы, выдѣляемые изъ жидкостей, вслѣдствіе испаряемости воды, всегда влажны: для высушиванія, ихъ пропускаютъ черезъ вещества, способныя поглощать и удерживать воду, к. т. сѣрная кислота, ѣдкое кали, хлористый кальцій, фосфорный ангидридъ (см. стр. 17). Твердые вещества также способны притягивать влагу; такіа

тѣла называются *шпроскопическими*; высушиваніе ихъ производить или нагрѣваніемъ, или оставляя ихъ стоять въ закрытыхъ сосудахъ надъ сѣрною кислотой (*оксидаторахъ*).

*Природныя воды.* Вода растворяетъ многія тѣла, твердыя, жидкія и газообразныя, вслѣдствіе чего природная вода всегда содержитъ постороннія примѣси. Самая чистая природная вода дождевая, заключаетъ по объему около 3 процентовъ газовъ (кислородъ, азотъ, угольный ангидридъ) и незначительныя количества твердыхъ веществъ (амміачныя соли азотной и азотистой кислотъ). Если нагрѣть постоявшую на воздухѣ воду, то газы выдѣляются въ видѣ пузырьковъ.

*Рѣчная и ключевая вода* содержитъ большее или меньшее количество минеральныхъ примѣсей (на 10,000 частей воды отъ 1—20 частей). Въ ключевой водѣ заключается обыкновенно углекислый газъ, придающій ей освѣжающій вкусъ. Вода, содержащая много извести или гипсу, называется *жесткою*, въ отличіе отъ *мягкой* воды, которая не содержитъ этихъ примѣсей. При выпяченіи жесткой воды большая часть извести отлагается въ видѣ накипнаго камня.

Ключевая вода, содержащая значительныя количества солей, или славящаяся своими цѣлебными свойствами, называется *минеральною*; различаютъ между ними соленыя, горькія, щелочныя, желѣзныя, сѣрныя, іодныя, газовыя и теплыя (термы) воды.

*Морская вода* содержитъ около 3,5% солей, между ними главнымъ образомъ хлористый натрій (до 2,7%).

Для очищенія природной воды, ее отдѣляютъ отъ механическихъ примѣсей процѣживаніемъ и перегоняютъ въ перегонныхъ аппаратахъ различнаго устройства (*дестиллированная вода*).

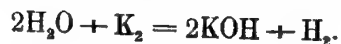
*Растворы.* Взаимное раствореніе тѣлъ сопровождается явленіями, показывающими, что растворы не суть простыя механическія смѣси. Такъ, при раствореніи всегда замѣчается поглощеніе или выдѣленіе тепла. Раствори-

мость твердыхъ и жидкихъ тѣлъ обыкновенно возрастаетъ съ температурою, — для газовъ она бываетъ обратна. Обыкновенно количество раствореннаго газа пропорціонально атмосферному давленію; но другіе газы, весьма легко растворимые въ водѣ (к. т. гаондо-водороды и амміагъ) не слѣдуютъ этому правилу. Такіе газы при кипѣніи жидкости обыкновенно не выдѣляются сполна, но перегоняются въ растворахъ опредѣленнаго состава (стр. 36). При раствореніи этихъ газовъ выдѣляется значительное количество тепла, какъ при химическихъ соединеніяхъ. Далѣе, при раствореніи твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, всегда замѣчается сокращеніе объема — *сжатіе*; объемъ смѣси всегда меньше суммы объемовъ составныхъ частей. Всѣ эти явленія заставляютъ принять нѣкоторое сродство между взаимнорастворяющимися тѣлами. Поэтому растворы и называютъ *неопредѣленными соединеніями*, въ различіе отъ *соединеній опредѣленныхъ*, которыя происходятъ только въ пайныхъ отношеніяхъ. Обыкновенно принимаютъ, что только опредѣленные соединенія суть настоящія химическія. Это подтверждается между прочимъ тѣмъ, что и въ растворахъ существуютъ опредѣленные соединенія твердыхъ тѣлъ съ водою. Такія соединенія кристаллизуются обыкновенно при испареніи раствора неизмѣненными; связанная въ нихъ вода называется *кристаллизационною водою*. Провести рѣзкую границу между опредѣленными и неопредѣленными соединеніями однако невозможно. Современная химія почти исключительно занимается только изслѣдованіемъ опредѣленныхъ соединеній.

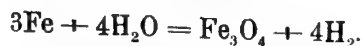
*Химическія свойства.* Вода, по химическому характеру, есть среднее тѣло, не имѣя ни кислотныхъ, ни щелочныхъ свойствъ. Образуюсь при многихъ реакціяхъ обратнаго разложенія, к. т. при образованіи солей изъ кислотъ и оснований, она съ кислотными окислами даетъ кислоты, а съ основными окислами щелочи или гидраты (стр. 64).

Хотя сродство кислорода къ водороду весьма сильное, однако вода можетъ быть разлагаема многими тѣлами.

Нѣкоторые металлы, в. т. калий, натрій, кальцій, легко разлагають ее уже на холоду:



Другіе металлы разлагають воду только при болѣе высокихъ температурахъ. Если пропускать водяные пары черезъ желѣзо, накалившее до краснаго каленія (стр. 16), то выдѣляется водородъ и образуется окиселъ желѣза, называемый закисью-окисью желѣза:



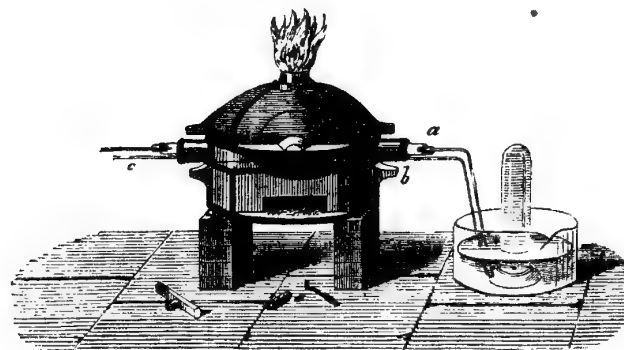
Хлоръ способенъ разлагать воду при дѣйствіи солнечнаго свѣта (стр. 27). Разложеніе бываетъ болѣе полное, если смѣсь водяныхъ паровъ и хлора пропускать черезъ накалившую трубку:



Если воду подвергать дѣйствію гальваническаго тока, то на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется водородъ, а на положительномъ кислородъ; выдѣляющійся кислородъ содержитъ немного озона.

Весьма интересно дѣйствіе высокой температуры на воду. Если сплавленную платину влить въ холодную воду, то замѣчается выдѣленіе пузырьковъ газа, состоящихъ изъ гремучаго газа. Подобное разложеніе воды происходитъ при пропусканіи ея паровъ черезъ раскаленную трубку. Исслѣдованія *Девилля* показали, что разложеніе воды начинается при  $1200^\circ$ , что оно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, и что при  $2500^\circ$  оно бываетъ полное. Такое частное, возрастающее съ температурою разложеніе, называютъ *диссоціаціею*. Явленія диссоціаціи воды выводятся изъ слѣдующаго опыта. Глиняная, пористая (неуправленная) трубка *a* окружена болѣе широкою фарфоровою трубкою, которую накалываютъ въ печи (фиг. 31). Черезъ внутреннюю трубку пропускають струю водянаго пара. Вода частью разлагается; болѣе легкій водородъ скорѣе просачивается черезъ пористую трубку, чѣмъ кислородъ, переходитъ въ широкую фар-

форовую трубку и выдѣляется черезъ газоотводную трубку *b*. Кислородъ большею частью прямо отводится изъ внутренней трубки, но часть его диффундируетъ вмѣстѣ съ водородомъ, соединяясь съ нимъ снова при охлажденіи. Для устраненія этого обстоятельства, чтобы достигать болѣе полного разложенія воды, черезъ широкую трубку пропускають струю угольнаго газа который увлекаетъ съ собою водородъ. Угольный газъ поглощается растворомъ ѣдкаго натра, а въ цилиндрѣ собирается



Фиг. 31.

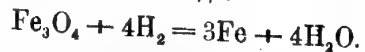
чистый гремучій газъ. Количество собираемаго газа увеличивается съ температурою. Пористую, глиняную трубку удобно замѣнить платиновою, черезъ которую просачивается только водородъ (стр. 20).

Подобному частному разложенію подлежатъ многія соединенія, в. т. озонъ, нашатырь, пятихлористый фосфоръ, угольный ангидридъ, которые дѣйствіемъ жара разлагаются на болѣе простыя частицы.

Явленіе диссоціаціи объясняется механической теоріей газовъ и тепла. По этой теоріи не только газообразныя частицы находятся въ постоянномъ прямолинейномъ движеніи, отталкиваясь между собою подобно эластическимъ шарикамъ—но и атомы, составляющіе частицу, также имѣютъ своего рода теплотное движеніе. Съ повышеніемъ температуры, движеніе частицъ, какъ и составляющихъ ихъ атомовъ, увеличивается, слѣдовательно понятно, что при нѣкоторой энергіи движенія, химическое сродство пре-

одолевается и связанные взаимно атомы разъединяются. Даже не все частицы газа при определенной температурѣ имѣютъ одинаковую живую силу; нѣкоторыя движутся скорѣе, другія медленнѣе, первыя выше нагрѣты, чѣмъ послѣднія. Только сумма живыхъ силъ всехъ частицъ при каждой температурѣ составляетъ величину постоянную. Разложенію поэтому подвергаются только болѣе нагрѣтыя частицы, а число ихъ возрастаетъ съ нагрѣваніемъ. Оттого то диссоціація происходитъ только постепенно и увеличивается съ температурою.

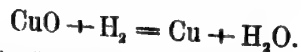
На основаніи диссоціаціи объясняются многія явленія, считавшіяся загадочными, в. т. вліяніе массы при химическихъ реакціяхъ. Мы видѣли, что накалившееся желѣзо разлагаетъ воду, выделяя водородъ (стр. 74); если же пропускать водородъ черезъ накаленные окислы желѣза, то происходитъ обратное явленіе: окиселъ желѣза восстанавливается и образуется вода:



Въ первомъ случаѣ дѣйствуетъ избытокъ воды; нѣкоторыя частицы ея диссоциируютъ; кислородъ соединяется съ желѣзомъ, а водородъ уносится избыткомъ водяныхъ паровъ. Во второмъ случаѣ водородъ постепенно соединяется съ кислородомъ окисла желѣза, а избытокъ его, увлекающій частицы образовавшейся воды, устраняетъ ихъ отъ дѣйствія на восстановившейся воды, устраняетъ дѣйствіе же въ закрытомъ пространствѣ для каждой температуры должно явиться определенное состояніе равновѣсія, гдѣ определенныя количества  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  существуютъ одновременно.

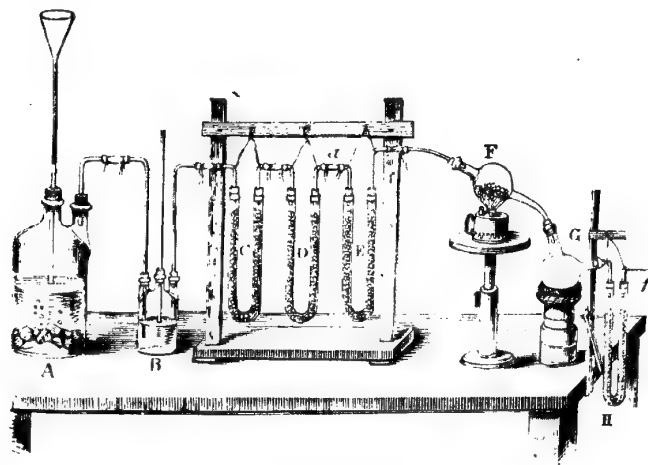
#### Количественный составъ воды.

Опредѣленіе процентнаго состава воды лучше всего производится синтезомъ ея при дѣйствіи водорода на окисъ мѣди:



Определенный вѣсъ окиси мѣди (содержащій определенное количество кислорода) восстанавливаютъ при накаливаніи чистымъ, сухимъ водородомъ и взвѣшиваютъ количество образовавшейся воды. Операция производится

въ приборѣ, изображенномъ на фиг. 32. Водородъ, выделяемый въ стѣянкѣ *A*, очищается въ стѣянкѣ *B* и высушивается въ трубкахъ *C*, *D*, *E*. Шарикъ *F* содержитъ взвѣшенное количество окиси мѣди и нагрѣвается лампочкою. Образовавшаяся вода собирается въ шарѣ *G*, а послѣдніе слѣды влаги удерживаются трубкою *H*, на-



Фиг. 32.

полченною хлористымъ кальціемъ (см. стр. 17). По окончаніи опыта взвѣшиваютъ шарикъ *F*; убыль выразитъ количество соединившагося съ водородомъ кислорода. Увеличеніе вѣса трубокъ *G* и *H* дастъ намъ количество образовавшейся воды. Получаемая разность покажетъ количество водорода, соединившагося съ кислородомъ. Такимъ образомъ находятъ, что въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды заключается:

11,11 частей водорода
88,89 " кислорода
100,00 частей воды;

или 1 ч. водорода и 8 ч. кислорода даютъ 9 частей воды.

# Частичная формула воды. Атомный вѣсъ кислорода.

Если частица воды состоитъ изъ 1 атома водорода и 1 атома кислорода, то частичная формула воды будетъ  $\text{HO}$ , а атомный вѣсъ кислорода = 8. Однако такое предположеніе ни чѣмъ не доказывается. Быть можетъ составъ воды выражается формулою  $\text{HO}_2$ , тогда атомный вѣсъ кислорода будетъ = 4; при формулѣ  $\text{H}_2\text{O}$ , атомный вѣсъ кислорода будетъ = 16 и т. д. (см. стр. 48). Анализы тутъ ничего не рѣшаютъ.

Для опредѣленія истинной величины молекулы воды, а слѣдовательно количества атомовъ въ водѣ, мы должны обратиться къ соображеніямъ, изложеннымъ на стр. 49—59.

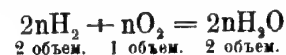
Въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ; молекулярные вѣсы поэтому находятся въ томъ же отношеніи, какъ и газовыя плотности, они вдвое больше послѣднихъ, отнесенныхъ къ водороду = 1. Плотность водянаго пара = 9 (стр. 71); слѣдовательно молекулярный вѣсъ воды = 18 (срав. стр. 58). Анализъ же показываетъ, что въ 18 вѣс. частяхъ заключается 2 вѣс. части водорода (2 атома) и 16 вѣс. частей кислорода. Поэтому молекула воды заключаетъ не менѣе и не больше чѣмъ 2 атома водорода. Что соединенныя съ послѣдними 16 вѣс. частей кислорода соотвѣтствуютъ одному атому (что атомный вѣсъ кислорода не = 8; въ какомъ случаѣ молекулярная формула воды была бы  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), это выводится изъ того, что въ молекулярныхъ вѣсахъ безчисленнаго множества кислородныхъ соединений никогда не найдено анализомъ менѣе 16 ч. кислорода (см. стр. 59). Поэтому молекулярная формула воды  $\text{H}_2\text{O} = 18$ .

Плотность кислорода = 16 ( $\text{H} = 1$ ); молекулярный вѣсъ его по этому = 32; слѣдовательно молекула кислорода состоитъ изъ двухъ атомовъ  $\text{O}_2 = 32$ .

Установивъ такимъ образомъ частичную формулу воды и атомный вѣсъ кислорода, мы дѣлаемъ слѣдующія заключенія:

1) 16 частей кислорода занимаютъ такой же объемъ какъ 1 часть по вѣсу водорода, а такъ какъ 16 ч. кислорода соединяются съ 2-мя ч. водорода, то для образованія воды 1 объемъ кислорода долженъ соединяться съ 2-мя объемами водорода.

2) Въ равныхъ газовыхъ объемахъ заключается одинаковое число молекулъ:  $n$  молекулъ кислорода ( $\text{O}_2$ ) соединяются по этому съ  $2n$  молекулами водорода ( $\text{H}_2$ ) и даютъ  $2n$  молекулъ воды—слѣдовательно 2 объема водянаго пара:



По этому 2 объема водорода и 1 объемъ кислорода при соединеніи *сгущаются* въ 2 объема водянаго пара.

Этотъ самый выводъ вытекаетъ также изъ плотности водянаго пара. Такъ какъ 1 объемъ водянаго пара вѣситъ 9, а 2 вѣс. части водорода съ 16 вѣс. частями кислорода даютъ 18 в. ч. воды, то это количество воды въ парообразномъ состояніи должно наполнять 2 объема. Обратно этими объемными отношеніями доказывается, что молекула кислорода состоитъ изъ 2 атомовъ (стр. 57).

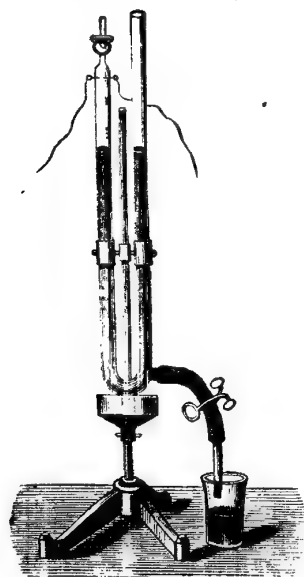
Эти выводы подтверждаются слѣдующими опытами:

1) Разлагаютъ воду гальваническимъ токомъ въ вольтметрѣ или въ приборѣ Гофманна (см. стр. 51). Тогда мы находимъ, что объемъ выдѣлившагося водорода вдвое больше объема кислорода.

Это самое можно показать и синтезомъ воды. Берутъ *эвдиометръ*, т. е. стеклянную трубку, раздѣленную по емкости (см. воздухъ), вводятъ къ нему 1 объемъ водорода и 2 объема кислорода, и пропускаютъ черезъ смѣсь электрическую искру (для чего въ верхнемъ концѣ трубки впаяны двѣ платиновыя проволоки). Тогда кислородъ и водородъ соединятся, образуя нѣкоторое количество воды; весь газъ исчезнетъ, и трубка наполнится ртутью.

Вмѣсто эвдиометра при этомъ опытѣ (какъ и при многихъ другихъ) весьма удобно примѣнять слѣдующій приборъ (фигура 33), состоящій изъ U-образной стеклянной трубки, одна вѣтвь которой открыта и снабжена боковою

проводнею трубкою. Другая вѣтвь трубки представляет эвдиометръ; она раздѣлена на кубическіе сантиметры, заключаетъ въ верхнемъ концѣ двѣ впаянныя платиновыя проволоки и снабжена краномъ, служащимъ для выпуска и испытанія газовъ. Для произведенія опыта трубку наполняютъ до крана ртутью и вводятъ въ эвдиометрическую вѣтвь 1 об. кислорода и 2 об. водорода. Боковая трубка служитъ для выпуска ртуть; уравнивая этимъ внутреннее давление газа съ атмосфернымъ, мы имѣемъ возможность взмѣрять газъ при одинаковомъ давленіи.



Фиг. 33.

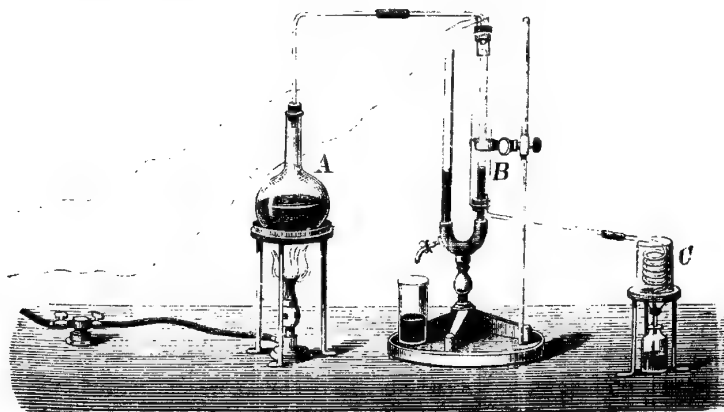
2) Чтобы опредѣлить объемъ паровъ воды, образовавшейся послѣ пропусканія электрической искры, требуется перевести ее нагрѣваніемъ въ паръ. Служащій для этого приборъ (фигура 34) въ сущности тождественъ съ приборомъ, изображеннымъ на фигурѣ 33. Эвдиометрическая вѣтвь U-образной трубки вверхъ запаяна и окружена болѣе широкою стеклянною трубкою, черезъ которую пропускаютъ пары жидкости, кипящей выше 100° (к. т. анилина). Жидкость кипятится въ колбѣ А; пары ея проходятъ черезъ широкую трубку, нагрѣвая воду въ эвдиометрической трубкѣ до испаренія, и сгущаются змѣвикомъ. Употребляемую смѣсь водорода и кислорода предварительно нагрѣваютъ до той же температуры и отсчитываютъ объемъ ея; затѣмъ производятъ взрывъ и измѣряютъ объемъ образовавшагося водянаго пара. Тогда мы найдемъ, что объемъ водянаго пара составляетъ ровно  $\frac{2}{3}$  взятаго объема газовой смѣси—что, по этому, 3 объема гремучаго газа дали 2 объема водяныхъ паровъ.

Зная удѣльный вѣсъ водорода и кислорода и объемныя пропорціи, по которымъ они соединяются, мы легко можемъ вычислить процентный составъ воды:

1	объемъ кислорода вѣситъ 16 вѣс. ч.
2	» водорода » 2 »

Вѣсъ образовавшейся воды 18 »

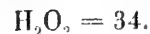
Слѣдовательно, 18 частей воды содержатъ 16 частей



Фиг. 34.

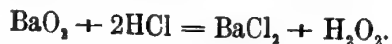
кислорода и 2 части водорода, или въ 100 частяхъ воды заключается 88,88 кислорода и 11,11 водорода.

## 2. Перекись водорода.

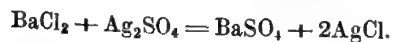


Кромѣ воды извѣстно еще другое соединеніе водорода съ кислородомъ, называемое перекисью водорода. Оно образуется при разложеніи перекисей нѣкоторыхъ металловъ (к. т. калия, барія, кальція) разведенными кислота-

ми. Для получения перекиси водорода, обыкновенно перекись барія разлагают соляною кислотою:

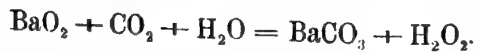


Перекись барія, или лучше гидрат перекиси барія (см. барій), размѣшанный водою, бросаютъ небольшими порціями въ охлажденную соляную кислоту, разведенную тремя объемами воды. Въ растворѣ тогда имѣется перекись водорода и хлористый барій. Для выдѣленія последней соли, прибавляютъ растворъ сѣрно-серебряной соли; тогда обильнымъ разложениемъ образуются хлористое серебро и сѣрно-бариевая соль, тѣла нерастворимыя въ водѣ:



Жидкость, содержащую  $\text{H}_2\text{O}_2$ , отцѣживаютъ отъ осадка и сгущаютъ подъ воздушнымъ насосомъ.

Перекись барія можно также разлагать угольнымъ ангидридомъ, пропуская этотъ газъ черезъ воду, въ которой размѣшана перекись:



Образовавшуюся нерастворимую углебариевую соль отцѣживаютъ и сгущаютъ растворъ.

Удобнѣе же всего перекись водорода готовятъ такимъ образомъ, что свѣже приготовленный сырой гидратъ перекиси барія (см. барій) вносятъ въ холодную разведенную сѣрную кислоту. Реакція происходитъ по уравненію:



Когда сѣрная кислота почти что насыщена, растворъ отцѣживаютъ и осаждаютъ въ фильтратѣ небольшое количество свободной сѣрной кислоты, прибавляя осторожно разведенной баритовой воды; тогда снова процѣживаютъ и сгущаютъ растворъ. Продажный сухой гидратъ перекиси барія нельзя примѣнить.

Кромѣ указаннаго разложенія перекисей, водородная перекись образуется еще, хотя въ незначительномъ количествѣ, при многихъ реакціяхъ медленнаго окисленія, при которыхъ замѣчается также образование озона. Такое одновременное образованіе пере-

киси водорода и озона объясняется до нѣкоторой степени ихъ составомъ. Частица кислорода разлагается при реакціяхъ окисленія на два атома кислорода; одинъ изъ нихъ соединяется съ водою, а другой съ частицею кислорода образуя озонъ:



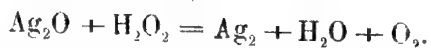
При окисленіи фосфора, въ присутствіи воды, воздухъ насыщается озономъ, а въ водѣ проявляется перекись водорода. Если въ объемистую стеклянку влить нѣсколько воды и эфиру, и погрузить въ нее накалившую платиновую спираль, то пары эфира медленно сгораютъ; въ воздухѣ получается озонъ, а въ водѣ перекись водорода. Если взбалтывать цинковыя опилки и амальгаму цинка съ водою, то въ отцѣженной водѣ весьма ясно обнаруживается присутствіе перекиси водорода. Получаемый электролизомъ воды кислородъ содержитъ озонъ, а въ водѣ заключается нѣкоторое количество перекиси. Дождевая вода почти всегда содержитъ перекись, образуемую вѣроятно дѣйствиемъ солнечнаго свѣта.

Перекись водорода, обезвоженная по возможности подъ воздушнымъ насосомъ, представляетъ густую жидкость, удѣльнаго вѣса 1,452, которая при  $-30^\circ$  не застываетъ; изъ разведенныхъ растворовъ вымерзаетъ чистый ледъ. Она имѣетъ горькій, вязущій вкусъ, испаряется въ безвоздушномъ пространствѣ и легко растворяется въ водѣ и эфирѣ. Въ сгущенномъ чистомъ растворѣ она весьма непостоянна, въ подкисленномъ же растворѣ сохраняется дольше. Разложеніе перекиси на кислородъ и воду происходитъ уже при средней температурѣ и ускоряется нагреваніемъ, доходя даже до взрыва.

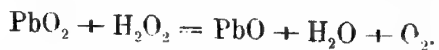
Вслѣдствіе такой легкой разлагаемости, перекись водорода дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ на весьма многія тѣла, которыя свободнымъ кислородомъ не пзмѣняются. Такъ селень, хромъ, мышьякъ превращаются въ соответствующія высшія кислоты; сѣрнистые металлы переходятъ въ соли сѣрной кислоты ( $\text{PbS}$  даетъ  $\text{PbSO}_4$ ). Изъ уксусно-свинцовой соли выдѣляется бурая перекись свинца. Органическія красящія вещества отъ дѣйствія перекиси водорода обезцвѣчиваются, ткани разрушаются. На іодистый калий перекись водорода прямо дѣйствуетъ только весьма медленно; но если прибавить къ раствору его немного желѣзнаго купороса, то тотчасъ выдѣляется іодъ, окрашивающій крахмальный клейстеръ въ синій цвѣтъ. При всѣхъ этихъ реакціяхъ перекись

водорода дѣйствуетъ подобно озону. Въ обоихъ этихъ тѣлахъ одинъ атомъ кислорода связанъ весьма слабо и поэтому легко передается такимъ тѣламъ, которыя имѣютъ къ нему болѣе сильное сродство. Что свободный кислородъ дѣйствуетъ менѣе энергичнымъ образомъ, объясняется тѣмъ, что частица его состоитъ изъ двухъ атомовъ, связанныхъ между собою болѣе прочно, чѣмъ кислородъ въ озонѣ и въ перекиси водорода (сравни дѣйствіе элементовъ въ состояніи ихъ выдѣленія—стр. 57).

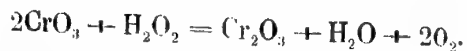
Многія тѣла, непрочныя высшія степени окисленія металловъ, разлагаютъ перекись водорода, съ выдѣленіемъ кислорода, отдавая при этомъ также свой собственный кислородъ, — они поэтому возстановляются перекисью водорода. Такимъ образомъ дѣйствуютъ водная окись платины, окиси серебра и ртути:



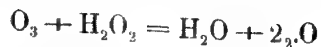
Перекись свинца переходитъ въ окись свинца:



Красный растворъ марганцовокаліевой соли  $\text{KMnO}_4$  обезцвѣчивается и переходитъ въ соль закиси марганца (сраф. марганцово-каліевую соль). Хромовая кислота, въ кислотномъ растворѣ, расщепляется въ окись хрома:



Подобнымъ образомъ дѣйствуетъ и озонъ:



Всѣ эти реакціи слѣдуетъ объяснить тѣмъ, что атомы кислорода (какъ и другихъ элементовъ) имѣютъ между собою нѣкоторое сродство: потому, непрочно связанныя съ другими элементами, кислородные атомы отдѣляются отъ нихъ и, соединяясь между собою, образуютъ частицы свободного кислорода  $\text{O}_2$ . Эти химическія реакціи, такимъ образомъ, подтверждаютъ выводъ, полученный на основаніи сличенія удѣльных вѣсовъ газовъ, что свободные элементы состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ.

Наконецъ нѣкоторыя тѣла, преимущественно въ мелко-

раздробленномъ видѣ, разлагаютъ перекись водорода, не претерпѣвая сами никакого измѣненія. Такія тѣла суть платина, серебро, золото, перекись марганца, уголь. Подобныя явленія, при которыхъ одно изъ дѣйствующихъ тѣлъ по видимому не измѣняется, называютъ *каталитическими*. Во многихъ случаяхъ, они объясняются промежуточнымъ образованіемъ другихъ соединений. Такъ при дѣйствіи серебра и золота на перекись водорода, можно допустить предварительное превращеніе металловъ въ окислы, разлагающіеся затѣмъ съ перекисью водорода указаннымъ образомъ.

*Реакціи перекиси водорода.* Иодистый калий разлагается перекисью водорода весьма медленно; въ присутствіи же желѣзнаго купороса, тотчасъ выдѣляется іодъ. Синее окрашиваніе гваяковой тинктуры и обезцвѣчиваніе иодито также ускоряются желѣзнымъ купоросомъ. Самая характерная реакція для перекиси водорода слѣдующая: къ раствору хромовой кислоты приливаютъ эфиръ и немного перекиси водорода и взбалтываютъ: тогда эфиръ окрашивается въ темно-синій цвѣтъ (срав. хромовую кислоту).

Количественнымъ образомъ перекись водорода опредѣляютъ помощью титрованного раствора марганцово-каліевой соли, прибавляя его къ подкисленному серной кислотой раствору перекиси до появленія краснаго оттѣнка (ср. марганцовокаліевую соль).

Перекись водорода заключается въ воздухѣ и весьма часто можетъ быть обнаружена въ дождѣ, въ росѣ и въ снѣгѣ. Для количественнаго ея опредѣленія въ этихъ атмосферныхъ осадкахъ нельзя примѣнить марганцовокаліевой соли, потому что послѣдняя разлагается многими другими, находящимися въ воздухѣ тѣлами, в. т. органической пылью. По этому употребляютъ растворъ іодистаго калия; прибавляютъ къ нему измѣренное количество дожда или снѣга, взбалтываютъ и даютъ постоять 5—6 часовъ. Выдѣленный іодъ ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KOH} + \text{I}_2$ ) опредѣляютъ колориметрическимъ образомъ (Шане).

Анализъ перекиси водорода показываетъ, что въ ней на 1 часть водорода заключается 16 частей кислорода. Слѣдовательно простѣйшая эмпирическая формула ея будетъ  $\text{HO}$ . Однако нелетучесть ея и вышеуказанныя химическія реакціи заставляютъ предполагать, что частица

переписи болѣе сложна и выражается формулою  $H_2O_2$ . Принимаютъ что она состоитъ изъ двухъ, связанныхъ между собою группъ  $OH$ , которыя называютъ *водными остаткомъ*—группа остающаяся отъ воды, если отнять отъ послѣдней одинъ атомъ водорода.

### 3. С ъ р а.

$S = 32$ .  $S_2 = 64$  (выше  $1000^\circ$ ).  $S_8 = 192$  (при  $500^\circ$ ).

Сѣра, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ ея довольно распространена въ природѣ. Самородная сѣра встрѣчается въ вулканическихъ мѣстностяхъ и образуетъ значительныя залежи въ Италіи и особенно въ Сициліи, гдѣ она перемеѣшана съ известнякомъ, мергелемъ и гипсомъ. Соединенія сѣры съ металлами называются колчеданами или блесками. Въ соединенія съ кислородомъ и известью сѣра, въ видѣ сѣрнокальціевой соли, образуетъ гипсъ. Далѣе она находится во многихъ органическихъ соединеніяхъ.

Для добыванія сѣры, ископаемый сырой матеріалъ (въ Сициліи) выплавляютъ въ кучахъ, покрытыхъ дерномъ, или же перегоняютъ въ глиняныхъ сосудахъ. Для очищенія полученной такимъ образомъ *комковой сѣры*, ее вторично перегоняютъ на заводахъ, въ чугунныхъ ретортахъ; пары сѣры сгущаются въ жидкость, которую отливаютъ въ формы. Вторично перегнанная сѣра называется *литерованною*, а отлитая въ палочки *черенковою*. Когда охлажденіе сѣрныхъ паровъ происходитъ быстро, что достигаютъ выпуская пары въ камеру черезъ которую проходитъ токъ холоднаго воздуха, то сѣра сгущается въ видѣ мелкаго порошка, называемаго *сѣрнымъ цвѣтомъ*.

Свободная сѣра образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій (см. стр. 68).

1) Обыкновенная или *ромбическая сѣра* встрѣчается въ природѣ окристаллизованною въ ромбическіе октаэдры и представляетъ желтое, твердое, весьма хрупкое тѣло, которое при натираниіи принимаетъ отрицательное электричество. Удѣльный вѣсъ ея  $= 2,05$ . Она трудно растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, довольно легко въ углеводородахъ. Лучшими растворителями ея служатъ хлористая сѣра

$S_2Cl_2$  и сѣроуглеродъ  $CS_2$  (100 ч. послѣдняго растворяютъ при  $22^\circ 46$  ч. сѣры). При медленномъ испареніи этихъ растворовъ, сѣра кристаллизуется въ прозрачныхъ, воско-видныхъ ромбическихъ октаэдрахъ, въ какихъ встрѣчается и самородная сѣра. Она плавится при  $111,5^\circ$  и образуетъ при  $120^\circ$  желтоватую подвижную жидкость, которая при дальнѣйшемъ нагреваніи бурѣетъ и густѣетъ, а при  $250^\circ$  становится столь вязкою, что не выливается. Около  $300^\circ$  она снова дѣлается жидкою и закипаетъ при  $447^\circ$ , превращаясь въ оранжевый паръ.

2) *Призматическая или одноклиномерная сѣра*. Если сплавленную сѣру медленно охладить, то она затвердѣваетъ около  $100^\circ$  и кристаллизуется восьми призмами одноклиномерной системы. Сѣра поэтому *диморфна*. Въ этомъ *призматическомъ видоизмѣненіи* сѣра представляетъ нѣсколько различныхъ физическія свойства.

Для полученія призматическихъ кристалловъ, сѣру сплавляютъ въ глиняномъ тиглѣ и даютъ медленно охладиться, пока не остынетъ поверхность; тогда затвердѣвшую кору пробиваютъ и выливаютъ жидкую сѣру. Оставшаяся на стѣнкахъ твердая кора представляетъ длинныя, прозрачныя и гибкія иглы или призмы слегка буроватаго цвѣта. Тѣже самые кристаллы получаютъ, если насыщенный растворъ сѣры въ сѣроуглеродѣ, содержащійся въ запальной трубкѣ, нагрѣть выше  $100^\circ$  и медленно охладить; тогда сначала выдѣляются призмы, а при пониженіи температуры и октаэдры. Изъ пересыщенного раствора сѣры въ бензинѣ произвольно можно получить призматическіе или ромбическіе кристаллы, если таковые вносить въ растворъ.

Призматическая сѣра имѣетъ уд. вѣсъ 1,96 и плавится только при  $120^\circ$ ; она растворяется въ тѣхъ же самыхъ растворителяхъ, какъ и октаэдрическая сѣра. Видоизмѣненіе это непостоянно. Прозрачныя призмы при обыкновенной температурѣ тускнѣютъ, выдѣляютъ тепло (вслѣдствіе уплотненія) и превращаются въ мелкій агрегатъ октаэдровъ обыкновенной сѣры. Подобно содержится и черенковая сѣра. Свѣжеотлитыя палочки состоятъ изъ скопленія призматическихъ кристалловъ, со всѣми ихъ свойствами; со временемъ же, измѣняя удѣльный вѣсъ, призмы превращаются въ агрегатъ октаэдровъ, сохраняющій первоначальную форму призмъ.

3) Третье видоизмѣненіе сѣры, получаемое выливаніемъ

тонкою струею нагрѣтой выше 230° сѣры въ холодную воду, представляетъ мягкую пластическую массу буроватаго цвѣта. Спустя нѣкоторое время она твердѣетъ и превращается въ ромбическую сѣру. При 95° превращеніе бываетъ мгновенное и сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Если пластическую сѣру обработать сѣроуглеродомъ, то растворяется только часть ея и остается аморфный порошокъ, нерастворимый въ сѣроуглеродѣ—*аморфная нерастворимая сѣра*. Видоизмѣненіе это образуется также разложеніемъ хлористой сѣры водою, или дѣйствіемъ свѣта на расплавленную или растворенную сѣру. Сѣрный цвѣтъ, получаемый быстрымъ охлажденіемъ сѣрнаго пара (стр. 86), также большей частью нерастворимъ въ сѣроуглеродѣ. Если нагрѣть аморфную нерастворимую сѣру на 100°, то она превращается въ обыкновенную сѣру.

Если къ раствору многосѣрнистаго калия или кальція прилить соляной кислоты, то осаждается весьма тонкій бѣлый порошокъ, называемый *сѣрнымъ молокомъ*:



Онъ аморфенъ, и растворяется въ сѣроуглеродѣ; со временемъ переходитъ въ октаэдрическую сѣру.

Существованіе этихъ различныхъ видоизмѣненій сѣры слѣдуетъ объяснить (подобно какъ при озонѣ) различнымъ содержаніемъ большаго или меньшаго числа атомовъ въ частицѣ сѣры. Это предположеніе подтверждается содержаніемъ парообразной сѣры. Плотность паровъ сѣры найдена была при 500° = 96, (водородъ = 1). При повышеніи температуры выше 700° плотность постепенно уменьшается и наконецъ при 1000°, слѣвавшись постоянною, равняется 32: молекулярный вѣсъ поэтому = 64. Такъ какъ атомный вѣсъ сѣры (какъ мы увидимъ) = 32, то это значитъ, что при 1000° парообразныя частицы состоятъ изъ двухъ атомовъ  $S_2 = 64$ . (см. стр. 58). При 500° же, гдѣ плотность = 96, а частичный вѣсъ будетъ = 192, частицы сѣры состоятъ изъ шести атомовъ  $S_6 = 192 = (32 \times 6)$ .

Поэтому сложныя частицы сѣры, состоящія изъ шести атомовъ, постепенно разлагаются, *диссоциируются* (какъ при озонѣ), превращаясь въ *нормальныя* частицы, состоящія изъ двухъ атомовъ. Диссоціація начинается при 700° и бываетъ полна при 1000°.

Такъ какъ по этому парообразныя частицы сѣры при высокихъ температурахъ состоятъ изъ двухъ, а при болѣе низкихъ изъ шести атомовъ, то кажется вѣроятнымъ, что въ жидкомъ и твердомъ состояніяхъ частицы бываютъ еще болѣе сложны, и что аллотропическія модификаціи объясняются различнымъ количествомъ атомовъ въ частицѣ. Подобныя модификаціи, кромѣ сѣры, образуютъ еще другіе твердые металлоиды, к. т. селенъ, фосфоръ, мышьякъ, углеродъ, кремній. Пока мы не имѣемъ средства для опредѣленія молекулярныхъ величинъ элементовъ въ жидкомъ и твердомъ состояніяхъ; но весьма вѣроятно, что упомянутые элементы въ свободномъ состояніи представляютъ сложныя группы атомовъ.

*Химическія свойства.* По химическому характеру сѣра представляетъ полную аналогію съ кислородомъ. Она непосредственно соединяется съ почти всѣми элементами, к. т. съ галогенами, съ водородомъ, фосфоромъ, углеродомъ и со всѣми металлами. Будучи нагрѣта на воздухѣ до 250°, она загорается и горитъ блѣднымъ синеватымъ пламенемъ, образуя газообразный сѣрнистый ангидридъ  $SO_2$ . Почти всѣ металлы прямо соединяются съ сѣрою. Ртуть при стираниі съ сѣрнымъ цвѣтомъ и водою даетъ сѣристую ртуть; влажная смѣсь сѣры и желѣза раскаливается сама собою; желѣзо и мѣдь горятъ въ парахъ сѣры. Сѣрнистыя соединенія по составу и реакціямъ вполне сходны съ соотвѣтствующими кислородными соединеніями, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

$H_2O$	вода	$H_2S$	сѣроводородъ.
$KNO$	гидратъ калия	$KHS$	сѣрогидратъ калия
$BaO$	окись барія	$BaS$	сѣрнистый барій
$CO_2$	угольный ангид.	$CS_2$	сѣроуглеродъ
$K_2CO_3$	углекалиев. соль	$K_2CS_3$	сѣроугольный калий.

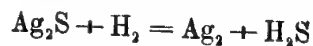
## Соединения сѣры съ водородомъ.

### 1. Сѣроводородъ.

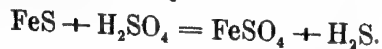


Сѣроводородъ встрѣчается въ свободномъ состояніи въ вулканическихъ газахъ и во многихъ минеральныхъ водахъ, к. т. въ Сергіевскихъ (въ Самарской губерніи), въ Пятигорскихъ (на Кавказѣ) и въ Старой Руссѣ. Онъ образуется при гніеніи органическихъ соединений, содержащихъ сѣру, а также черезъ раскисленіе солей сѣрной кислоты при дѣйствіи гніющихъ веществъ или бактерий.

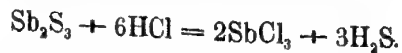
Прямое соединеніе водорода съ сѣрою, хотя въ маломъ количествѣ, происходитъ, если струю водорода пропускать черезъ расплавленную сѣру, или если смѣсь сѣрныхъ паровъ и водорода проводить черезъ накаленные (до 500°) пористыя тѣла, к. т. кирпичъ, пемзу. Нѣкоторые сѣрнистые металлы (к. т. сѣрнистое серебро), нагрѣтые въ струѣ водорода, восстанавливаются и даютъ сѣроводородъ:



Для добыванія сѣроводорода, сѣрнистые металлы разлагаютъ кислотами; обыкновенно берутъ сѣрнистое желѣзо и разведенную сѣрную кислоту, при чемъ реакція происходитъ уже на холоду:



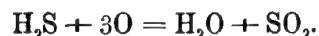
Операцию обыкновенно производятъ въ приборѣ Киппа (стр. 18), или въ приборѣ изображенномъ на фиг. 5. Получаемый изъ сѣрнистаго желѣза сѣроводородъ содержитъ обыкновенно и водородъ, вслѣдствіе примѣси желѣза въ сѣрнистомъ желѣзѣ. Совершенно чистый сѣроводородъ получаютъ, нагрѣвая сѣрнистую сурьму съ соляной кислотой:



Выдѣляемый газъ промываютъ водою.

*Свойства.* Сѣроводородъ есть безцвѣтный газъ съ запахомъ гнилыхъ яицъ. Подъ давленіемъ 14 атмосферъ (или при —74°) сгущается въ безцвѣтную подвижную жидкость, удѣльнаго вѣса 0,9, которая затвердѣваетъ при —85° въ бѣлую кристаллическую массу. Плотность газа = 17 (водородъ = 1) или 1,177 (воздухъ = 1). Вода растворяетъ отъ 3 до 4 объемовъ газа; водный растворъ обладаетъ всѣми свойствами газа. При вдыханіи, газъ дѣйствуетъ весьма вредно, преимущественно на мелкія животныя.

Зажженный на воздухѣ, сѣроводородъ горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя сѣрнистый ангидридъ  $\text{SO}_2$ , и воду:



При недостаткѣ кислорода, или если ввести въ пламя холодное тѣло, сѣра, не успѣвая сгорать, выдѣляется въ свободномъ состояніи. Въ водномъ растворѣ сѣроводородъ медленно разлагается кислородомъ воздуха уже при обыкновенной температурѣ, при чемъ сѣра выдѣляется въ свободномъ состояніи въ видѣ мелкаго порошка:



Водный растворъ поэтому скоро разлагается и мутится.

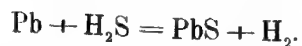
Подобно кислороду дѣйствуютъ и галоиды; образуются галоидоводороды и сѣра:



Реакція эта служитъ для полученія іодоводорода (стр. 40), а также бромоводорода.

Обладая большимъ сродствомъ къ кислороду, сѣроводородъ отнимаетъ его отъ многихъ соединений богатыхъ кислородомъ и дѣйствуетъ какъ *восстанавливающее тѣло* (стр. 64). Такъ кислоты марганцовая, хромовая, азотная восстанавливаются въ низшія степени окисленія. Если въ стеклянку съ сухимъ сѣроводородомъ влить нѣсколько капель дымящейся азотной кислоты, то смѣсь воспламеняется.

Сѣроводородъ имѣетъ слабокислую реакцію; онъ окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ и образуетъ съ основаніями соли—поэтому онъ и называется сѣроводородною кислотою. Большинство металловъ способно выдѣлять изъ него водородъ (подобно тому какъ изъ галогидо-водородовъ), образуя сѣрнистые металлы:

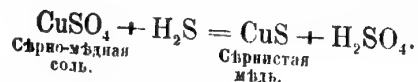


Съ гидратами и окислами, сѣроводородъ даетъ сульфидаты и сѣрнистые металлы:



Сѣрнистые металлы поэтому могутъ быть разсматриваемы, подобно галогиднымъ металламъ, какъ соли сѣроводородной кислоты.

Сѣрнистыя соединенія почти всѣхъ тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ; они поэтому осаждаются сѣроводородомъ изъ растворовъ солей ихъ:



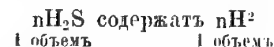
Получаемые осадки окрашены въ разные цвѣта и служатъ для охарактеризованія различныхъ металловъ. Бумага, пропитанная растворомъ свинцовой соли, отъ сѣроводорода тотчасъ чернѣетъ, вслѣдствіе образованія сѣрнистаго свинца—чувствительная реакція для сѣроводорода.

*Молекулярная формула сѣроводорода, атомный вѣсъ сѣры.*

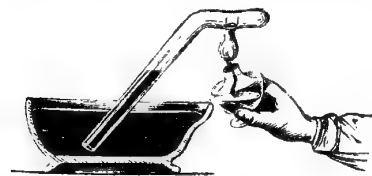
Анализъ показываетъ, что сѣроводородъ состоитъ изъ 1 части водорода и 16 частей сѣры. Если частичная формула его была бы  $\text{HS}$ , то слѣдовательно, атомный вѣсъ сѣры равнялся бы 16 (ср. стр. 78). Однако полная аналогія сѣроводорода съ водою, и сѣрнистыхъ соединеній съ кислородными, заставляетъ придавать имъ

формулы, сходныя съ формулами кислородныхъ соединеній. Тогда формула сѣроводорода будетъ  $\text{H}_2\text{S} = 34$ , а атомный вѣсъ сѣры, слѣдовательно=32. Изъ этой молекулярной формулы слѣдуетъ, что газовая плотность сѣроводорода равняется  $\frac{34}{2} = 17$  ( $\text{H} = 1$ ) или 1,177 (воздухъ = 1), что и подтверждается прямымъ опытомъ. Обратно изъ найденной эмпирически плотности слѣдуетъ, что молекулярный вѣсъ сѣроводорода=34. Анализъ же показываетъ, что въ 34 частяхъ его заключается 2 вѣс. части водорода (2 атома) и 32 вѣс. частей сѣры; поэтому молекула сѣроводорода содержитъ 2 атома водорода. Что соединенныя съ послѣдними 32 вѣс. частей сѣры соответствуютъ одному атому сѣры, выводится изъ того, что въ молекулѣ ни одного сѣрнистаго соединенія не найдено менѣе 32 ч. сѣры (срав. стр. 78).

Изъ молекулярной формулы  $\text{H}_2\text{S}$  мы далѣе выводимъ, что заключающийся въ 1 объемѣ сѣроводорода водородъ въ свободномъ состояніи наполняетъ равный же объемъ:

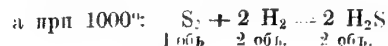
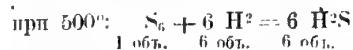


Этотъ выводъ подтверждается слѣдующимъ опытомъ. Въ изогну-



Фиг. 35.

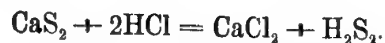
тую трубку, наполненную ртутью (фигура 35) вводить опредѣленный объемъ сѣроводорода и кусочекъ олова, который нагреваютъ лампочкой. Сѣроводородъ разлагается; сѣра соединяется съ оловомъ и выдѣляется водородъ, объемъ котораго равенъ объему взятаго  $\text{H}_2\text{S}$ . Соединенное съ водородомъ (2 частями) количество сѣры (32 ч.) съ парообразномъ состояніи при 1000° (гдѣ плотность = 32, стр. 88) наполняла бы  $\frac{1}{2}$  объема водорода, а при 500° (гдѣ плотность втрое больше)  $\frac{1}{6}$  объема водорода. По этому 1 объемъ  $\text{H}_2\text{S}$  происходитъ соединеніемъ 1 объема водорода и  $\frac{1}{6}$  объема сѣрнаго пара (при 500°) или, какъ это обыкновенно выражаютъ, 2 объема  $\text{H}_2\text{S}$  состоятъ изъ 2 объ.  $\text{H}_2$  и  $\frac{1}{3}$  объ. сѣрнаго пара. Молекулярными формулами это выражается слѣдующимъ образомъ:



## 2. Многосѣрнистый водородъ.

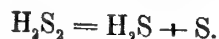
Подобно тому какъ при дѣйствіи кислотъ на нѣкоторые

перекиси получается перекись или двуокись водорода  $H_2O_2$ , точно также двусѣрнистый кальцій даетъ двусѣрнистый водородъ:



Растворъ сѣрнистаго кальція слѣдуетъ приливать къ раствору соляной кислоты; въ противномъ случаѣ, образовавшійся  $H_2S_2$  разлагается на  $H_2S$  и сѣру.

Получаемое этимъ способомъ тѣло представляетъ желтую маслянистую жидкость, съ весьма сильнымъ неприятнымъ запахомъ. Оно разлагается уже при обыкновенной температурѣ, а еще скорѣе при нагреваніи на сѣроводородъ и сѣру:

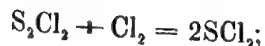


Обыкновенно принимаютъ, по аналогіи съ перекисью водорода, что маслянистая жидкость есть двусѣрнистый водородъ. Но такъ какъ употребляемый для реакціи сѣрнистый кальцій представляетъ смѣсь дву-трех- и пятисѣрнистаго кальція,  $CaS_2$ ,  $CaS_3$  и  $CaS_5$ , то весьма вѣроятно, что получаемый сѣроводородъ также содержитъ большее количество сѣры. По крайней мѣрѣ о присутствіи въ смѣси тѣла  $H_2S_2$  судятъ по тому, что стрихнинъ образуетъ съ нимъ кристалличное соединеніе.

#### Соединенія сѣры съ хлоромъ.

Сѣра образуетъ съ хлоромъ три соединенія:  $SCl_2$ ,  $SCl_4$  и  $S_2Cl_2$ .

Двухлористая сѣра  $SCl_2$  получается, если  $S_2Cl_2$  насытить на холоду хлоромъ:

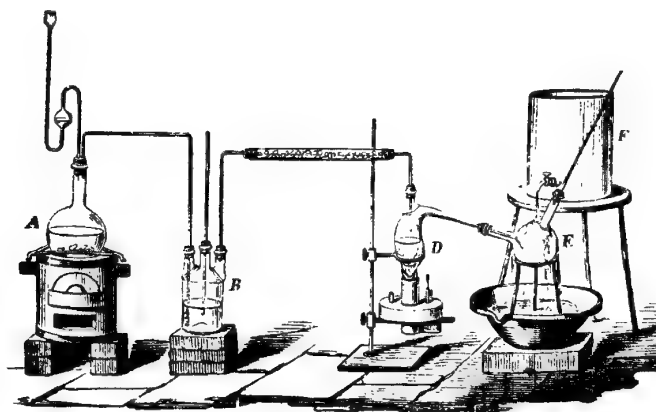


избытокъ хлора удаляютъ струею угольнаго ангидрида. Красноватая жидкость, уд. вѣса 1,62. Она закипаетъ при  $64^\circ$  и претерпѣваетъ диссоціацію, разлагаясь на  $S_2Cl_2$  и  $Cl_2$ . Разложеніе начинается уже при средней температурѣ.

Четыреххлористая сѣра  $SCl_4$  существуетъ только при температурахъ ниже  $0^\circ$ . Она получается насыщеніемъ  $SCl_2$  хлоромъ при  $-30^\circ$ . Она разлагается на  $SCl_2$  и  $Cl_2$ ; диссоціація ея начинается при  $-20^\circ$  и кончается при  $-6^\circ$ . Съ нѣкоторыми хлористыми металлами (в. т. съ  $SnCl_4$ ,  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ ) четыреххлористая сѣра образуетъ довольно прочныя кристаллическія соединенія.

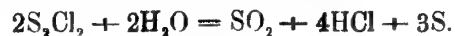
Наиболѣе постоянное изъ хлористыхъ соединеній сѣры есть, такъ называемая:

Полухлористая сѣра  $S_2Cl_2$ , соответствующая  $S_2H_2$ . Для полученія ея, струю сухаго хлора (фигура 36), пропуска-



Фиг. 36.

ютъ черезъ расплавленную сѣру, находящуюся въ ретортѣ D. Образующаяся полухлористая сѣра перегоняется и собирается въ охлаждаемомъ приемникѣ. Для очищенія ее вторично перегоняютъ. Красновато желтая жидкость, весьма сильнаго запаха, кипящая при  $139^\circ$ ; уд. вѣсъ = 1,687. Плотность пара ея = 67 ( $H = 1$ ), что соответствуетъ частичной формулѣ  $S_2Cl_2 = 134,8$ . Она сильно дымится на влажномъ воздухѣ и разлагается водою на сѣрнистый ангидридъ, сѣру и хлороводородъ:



Полухлористая сѣра легко растворяетъ сѣру и употребляется для *сулканизации* каучука.

Бромъ даетъ съ сѣрою подобныя же соединенія. Иодъ соединяется съ сѣрою при слабомъ нагреваніи; иодистая сѣра  $S_2I_2$  представляетъ сѣро-черную массу, которая разлагается водою.

### 3. С е л е н ь.

$Se = 78$   $Se_2 = 156$  (при  $1400^\circ$ ).

Селень, довольно рѣдкій элементъ, встрѣчается въ природѣ въ соединеніи съ нѣкоторыми металлами (к. т. со свинцомъ, ртутью, серебромъ) въ нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ металлахъ (колчеданахъ) въ Швеціи и на Гарцѣ. При добываніи изъ такихъ колчедановъ сѣрной кислоты, селень отлагается въ свинцовыхъ камерахъ въ видѣ ила, въ которомъ онъ былъ открытъ Берцелиусомъ въ 1817 году.

Подобно сѣрѣ, селень образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій. *Аморфный селень*, получаемый черезъ возстановленіе селенистаго ангидрида ( $SeO_2$ ) сѣрнистымъ ангидридомъ ( $SO_2$ ), представляетъ красно-бурый порошокъ, уд. вѣса 4,26, который растворяется въ сѣроуглеродѣ. Изъ раствора въ сѣроуглеродѣ селень кристаллизуется красно-бурими кристаллами; изъ раствора селенистаго калия при стояніи на воздухѣ выделяются листоватые черные кристаллы селена, изоморфные съ кристаллами сѣры. Если сплавленный селень быстро охладить, то онъ застываетъ въ аморфную стекловидную черную массу, уд. вѣса 4,28, которая также растворима въ сѣроуглеродѣ. Если аморфный селень нагрѣть до  $97^\circ$ , то температура его мгновенно повышается выше  $200^\circ$  и получается *кристаллическая* темносѣрая масса съ уд. вѣсомъ 4,8. Въ этомъ видоизмѣненіи селень имѣетъ металлическій блескъ, проводитъ электричество и нерастворимъ въ сѣроуглеродѣ. Также самая *кристаллическая нерастворимая* модификація получается и при медленномъ охлажденіи сплавленного селена.

Селень плавится при  $217^\circ$  и кипитъ около  $700^\circ$ , пре-

вращаясь въ темно-желтый паръ. Плотность пара съ повышеніемъ температуры постепенно уменьшается (подобно какъ при сѣрѣ) и дѣлается постоянной только при  $1400^\circ$ . Тогда она равняется 78 ( $H = 1$ ); слѣдовательно молекула селена вѣситъ 156, т. е. она состоитъ изъ двухъ атомовъ  $Se_2$  ( $2 \times 78 = 156$ ).

Селень есть полный аналогъ сѣры. Онъ горитъ на воздухѣ синеватымъ пламенемъ, распространяя сильный запахъ гнилой капусты и образуя селенистый ангидридъ. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ онъ растворяется съ зеленымъ цвѣтомъ.

Селенистый водородъ  $SeH_2$ , получается подобно сѣрнистому водороду, и представляетъ безцвѣтный газъ весьма непріятнаго запаха. Водный растворъ мутится на воздухѣ, выделяя свободный селень.

Съ хлоромъ селень образуетъ *соединенія*  $SeCl_4$  и  $Se_2Cl_8$ , вполне аналогичныя съ соединеніями сѣры.  $SeCl_4$  есть тѣло твердое, весьма постоянное, возгоняющееся безъ разложенія.

### 4. Т е л л у р ь.

$Te = 128$  \*).

Теллуръ встрѣчается, хотя весьма рѣдко, въ самородномъ состояніи или въ соединеніи съ золотомъ и серебромъ въ Трансильваніи и на Алтаѣ.

Выдѣленный сѣрнистымъ ангидридомъ изъ раствора теллуристой кислоты, теллуръ представляетъ черный порошокъ, уд. вѣса 5,928; сплавленный имѣетъ бѣлый цвѣтъ и серебристый блескъ, однако дурно проводитъ теплоту и электричество. Удельный вѣсъ его = 6,25. Плавится при  $500^\circ$  и улетучивается въ струѣ водорода. Будучи накалиенъ на воздухѣ, онъ горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя теллуристый ангидридъ  $TeO_2$ .

\*) Атомный вѣсъ теллура, по довольно старымъ изслѣдованіямъ, опредѣленъ былъ въ 128; однако теоретическія соображенія, съ большою вѣроятностію, показываютъ, что онъ не больше 126 (ср. періодическую систему элементовъ).

**Теллуристый водород**  $\text{TeH}_2$ , есть газъ, похожій на  $\text{SeH}_2$ . Съ хлоромъ теллуръ даетъ соединенія  $\text{TeCl}_4$ ; съ бромомъ  $\text{TeBr}_2$  и  $\text{TeBr}_4$ .

### Сопоставленіе элементовъ кислородной группы.

Элементы кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ составляютъ одну естественную группу химически сходныхъ тѣлъ. Особенно выступаетъ сходство послѣднихъ трехъ элементовъ, между тѣмъ какъ кислородъ, имѣющій наименьшій атомный вѣсъ, стоитъ нѣсколько отдаленнѣе. Подобное же отношеніе между галоидами показываетъ фторъ, отличающійся нѣсколько отъ его аналоговъ хлора, брома и іода (стр. 32). Подобно галоидамъ, элементы кислородной группы представляютъ постепенность въ физическихъ и химическихъ свойствахъ, соотвѣтствующую ихъ атомнымъ вѣсамъ:

$$\text{O} = 16 \quad \text{S} = 32 \quad \text{Se} = 78 \quad \text{Te} = 128.$$

Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса происходитъ какъ бы сгущеніе вещества; летучесть уменьшается, а удѣльные вѣса, температуры плавленія и кипѣнія возрастаютъ, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

	Кислородъ	Сѣра	Селенъ	Теллуръ
Удѣль. вѣса . . .	—	1,95 и 2,07	4,2 и 4,8	6,2
Темпер. плавленія . . .	—	111,05	218°	500°
Темпер. кипѣнія . . .	—	447°	700°	бѣлое каленіе
Плотность пара . . .	16	32	78	—

Кислородъ есть газъ, а его аналоги при обыкновенной температурѣ тверды, при чемъ однако слѣдуетъ имѣть въ виду, что свободные сѣра, селенъ и теллуръ вѣроятно состоятъ изъ большаго числа атомовъ (ср. стр. 89).

Далѣе съ возрастающимъ атомнымъ вѣсомъ металлоидный характеръ переходитъ въ болѣе металлическій. Теллуръ имѣетъ всѣ физическія свойства металловъ, а селенъ, въ кристаллическомъ видоизмѣненіи, также нѣсколько металличенъ. По химическому же содержанію металлоидный характеръ четырехъ элементовъ почти не ослабляется (ср. группу азота и углерода). Всѣ четыре элемента прямо соединяются при возвышенной температурѣ съ 2-мя паями водорода, образуя летучія, газообразныя соединенія кислотнаго характера; только соединеніе кислорода, вода, при средней температурѣ жидка и показываетъ среднюю реакцію. При накаливаніи водородныя ихъ соединенія разлагаются на составные элементы. Сродство кислорода къ водороду и металламъ наибольшее, по этому онъ вытѣсняетъ сѣру, селенъ и теллуръ изъ соединеній ихъ съ водородомъ и металлами.

### ГРУППА АЗОТА.

Къ этой группѣ принадлежатъ элементы: азотъ, фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ. Послѣдній элементъ имѣетъ уже вполне металлическій характеръ. Съ тремя паями водорода они образуютъ (за исключеніемъ висмута) газообразныя соединенія.

#### 1. А з о т ъ.

$$\text{N} = 14, \quad \text{N}_2 = 28.$$

Азотъ (Nitrogenium) въ свободномъ состояніи заключается въ воздухѣ, состоящемъ изъ смѣси  $\frac{1}{5}$  объемовъ азота и  $\frac{1}{5}$  объема кислорода. Въ связанномъ видѣ—въ соединеніи съ водородомъ и кислородомъ—онъ входитъ въ составъ амміачныхъ и азотнокислыхъ соединеній, а также находится во многихъ тѣлахъ растительнаго и животнаго происхожденія.

Для полученія азота изъ воздуха требуется отнять другую составную часть его—кислородъ. Это достигается

многими тѣлами, способными поглощать кислородъ и соединяться съ нимъ, не измѣняя при этомъ азота; проще всего употребляютъ фосфоръ.

Въ чашечкѣ, плавающей надъ водою, зажигаютъ нѣсколько кусочковъ фосфора и покрываютъ ее стекляннымъ колоколомъ (фигура 37). Фосфоръ отнимаетъ весь кислородъ, образуя съ нимъ бѣлые пары фосфорнаго ангидрида, которые поглощаются водою. По охлажденіи замѣчается сокращеніе объема оставшагося азота на  $\frac{1}{5}$ . По-

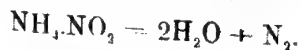


Фиг. 37.

глощенія кислорода достигаютъ также, пропускаемая воздухъ черезъ накалившую стеклянную трубку, наполненную мѣдными опилками: мѣдь поглощаетъ кислородъ, образуя окись мѣди, а чистый азотъ выдѣляется. Подобное поглощеніе кислорода происходитъ уже при средней температурѣ

дѣйствіемъ сѣрной печени, фосфора, солей пирогалловой кислоты и др.

Прямой, весьма удобный способъ для полученія азота основывается на разложеніи азотисто-аммоніевой соли: при накаливаніи она прямо распадается на воду и азотъ:



Вмѣсто готовой азотисто-аммоніевой соли можно брать смѣсь азотистокалиевой соли  $\text{KNO}_3$  и нашатыря  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , которая обмѣннымъ разложеніемъ образуютъ хлористый калий и азотисто-аммоніевую соль ( $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Когда растворъ щелоченъ, то слѣдуетъ прибавить не много двуххромисто-калиевой соли, служащей также для окисленія могущаго образоваться азотистаго ангидрида. Удобнѣе всего реакцію производить слѣдующимъ образомъ. Растворяютъ 1 ч. азотисто-калиевой соли, 1 ч. азотно-аммоніевой соли и 1 ч. двуххромисто-калиевой въ 3 ч. воды и кипятятъ; выдѣляемый газъ, для отнятія слѣдовъ кислорода, пропускаютъ черезъ раскаленную мѣдную стружку.

Другой способъ для полученія азота слѣдующій. Че-

резъ водный растворъ амміака пропускаютъ хлоръ. Хлоръ отнимаетъ у амміака водородъ и образовавшійся хлороводородъ соединяется съ избыткомъ амміака, образуя нашатырь; связанный съ водородомъ азотъ выдѣляется въ свободномъ состояніи. Реакція выражается слѣдующими уравненіями:



Операцию производятъ въ приборѣ, изображенномъ на фигурѣ 10 (стр. 25). Въ колбѣ находится смѣсь, выдѣляющая хлоръ; въ трехгорлой вульфовою стеклянкѣ налитъ растворъ амміака. Выдѣляющійся азотъ собираютъ надъ водою. При этой операціи слѣдуетъ избѣгать избытка хлора, который, при дальнѣйшемъ дѣйствіи на нашатырь, образуетъ хлористый азотъ, тѣло сильно взрывающее.

*Свойства.* Азотъ есть безцвѣтный газъ, неимѣющій ни запаха, ни вкуса. При температурѣ  $-140^\circ$  онъ сгущается давленіемъ около 300 атмосферъ въ безцвѣтную жидкость (ср. стр. 21). Удѣльный вѣсъ его 14 (водородъ = 1) или 0,9695 (воздухъ = 1). Въ водѣ онъ растворяется въ количествѣ двухъ объемныхъ процентовъ. По химическому характеру азотъ есть тѣло весьма индифферентное, трудно вступающее въ химическія реакціи; прямо азотъ соединяется только съ весьма немногими элементами к. т. съ боромъ. Онъ не поддерживаетъ ни горѣнія ни дыханія. Горящая свѣча въ немъ тухнетъ, животныя въ немъ задыхаются, но не по ядовитости азота, а только вслѣдствіе отсутствія кислорода. Въ воздухѣ онъ умѣряетъ сильное дѣйствіе чистаго кислорода.

### Воздухъ.

Воздухъ или газовая атмосфера, окружающая земной шаръ, представляетъ главнымъ образомъ смѣсь азота и кислорода, съ измѣняющейся примѣсью водяныхъ паровъ и угольнаго ангидрида. Какъ случайныя примѣси въ немъ встрѣчаются еще нѣкоторые другіе газы (ам-

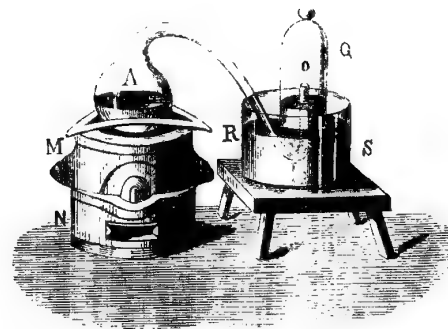
міакъ, озонъ) и пары, образующіеся взаимодѣйствіемъ главныхъ составныхъ частей воздуха. Кромѣ того, въ видѣ пыли, почти всегда, встрѣчаются въ немъ минеральныя тѣла (земнаго и космическаго происхожденія) и органическіе зародыши. Чистый сухой воздухъ, состоящій только изъ кислорода и азота, въ 14,44 раза тяжелѣе водорода. Одинъ литръ его, вѣситъ при 0° и 760 миллиметрахъ давленія 1,293 грамма. Такъ какъ 1 литръ воды вѣситъ 1000 гр. то слѣдовательно воздухъ въ 773 раза легче воды.

Подобно водѣ и огню, въ древнія времена, воздухъ принимали за простое тѣло—элементъ или стихію. Въ началѣ 17-го столѣтія стало извѣстнымъ, что при горѣніи и дыханіи, въ закрытомъ пространствѣ, часть воздуха исчезаетъ и что остающаяся часть болѣе не годна для дыханія и горѣнія; эту часть называли испорченнымъ воздухомъ, а первую—огненнымъ воздухомъ. Во второй половинѣ 18-го столѣтія, шведскій химикъ *Шееле* и англійскій химикъ *Пристлей* нашли, что если къ такъ называемому испорченному воздуху (азоту) прибавить того газа, который выдѣляется при накаливаніи окиси ртути (кислорода), то получается смѣсь, обладающая всѣми свойствами воздуха. Хотя такимъ образомъ обѣ составныя части воздуха получены были въ отдѣльности и смѣшеніемъ ихъ возстановленъ былъ воздухъ, однако относительно природы этихъ веществъ, какъ и вообще процессовъ горѣнія и окисленія, господствовали вполнѣ ложныя представленія. Полагали, что горѣніе и окисленіе есть процессъ разложенія; что горючія и окисляемая тѣла заключаютъ въ себѣ особенное вещество, называемое *флогистономъ* (теорія флогистона *Сталля* 1723 года), которое при горѣніи и окисленіи выдѣляется въ видѣ пламени или тепла. Эти ложныя понятія, а также составъ воздуха, разъяснены были *Лавуазье* въ 1774 году слѣдующимъ знаменитымъ опытомъ.

Въ стеклянную реторту *A* съ изогнутымъ, какъ показано на фигурѣ 38 горломъ, наливалось взвѣшенное количество ртути; конецъ горла погружался въ ртутную ванну *RS* и былъ покрытъ стекляннымъ колоколомъ *P*. Затѣмъ колба со ртутью нагревалась въ продолженіи нѣсколькихъ сутокъ, при температурѣ близкой точкѣ кипѣнія ртути, пока не замѣчалось болѣе сокращенія объема воздуха въ колоколѣ, т. е. весь кислородъ былъ поглощенъ ртутью. Сравнивая объемъ воздуха въ ретортѣ и колоколѣ до и послѣ опыта, а также принимая въ расчетъ зависимость объема отъ температуры и давленія, *Лавуазье* нашелъ, что при этомъ опытѣ  $\frac{1}{5}$  часть воздуха исчезаетъ, соединяясь съ ртутью. Накаливая затѣмъ образовавшуюся окись ртути, онъ получилъ такой же объемъ кислорода, какой отнятъ былъ отъ воздуха, а при смѣшеніи этого кислорода съ оставшимся азотомъ, возстановленъ былъ первоначальный объемъ воздуха. Такимъ образомъ было доказано, что воздухъ состоитъ изъ  $\frac{1}{5}$  кислорода и  $\frac{4}{5}$  ч. азота. Элементар-

ная природа азота установлена была *Лавуазье* только въ 1787 году.

Этотъ опытъ послужилъ *Лавуазье* еще для болѣе важнаго вывода. Опредѣляя вѣсъ образовавшейся окиси ртути, онъ нашелъ, что привѣсъ равнялся ровно вѣсу отнятаго изъ воздуха кислорода, и



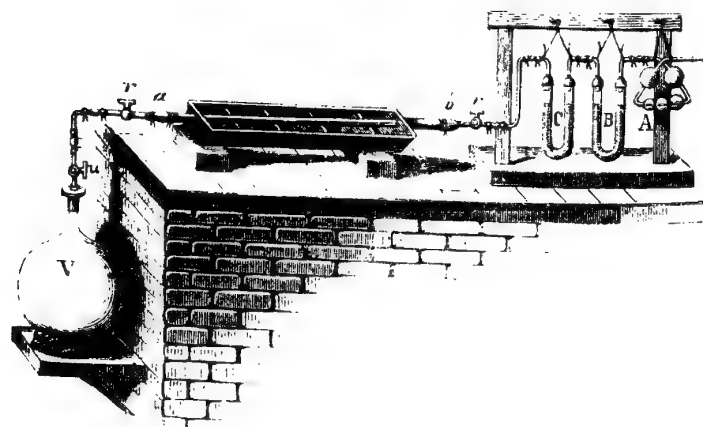
Фиг. 38.

что при накаливаніи снова выдѣляется тотъ самый вѣсъ кислорода. Этимъ доказывалось, что окисленіе есть соединеніе двухъ тѣлъ, а не разложеніе, и что вѣсъ сложнаго тѣла равняется вѣсу его составныхъ частей (принципъ сохраненія вещества).

**Въсовой и объемный составъ воздуха.** Составъ воздуха выражается количествомъ заключающихся въ немъ азота и кислорода, такъ какъ другія примѣси незначительны и болѣе или менѣе случайны.

Въсовой составъ воздуха опредѣленъ былъ *Бусено* и *Дюма* слѣдующимъ образомъ. Баллонъ *V* (фиг. 39) вмѣстимостью около 20 литровъ, соединенъ съ трубкою *ab*, наполненною металлическою мѣдью; баллонъ и трубка, снабженные кранами, изъ которыхъ предварительно выкачиваніемъ удаленъ воздухъ, были взвѣшаны отдѣльно. Изогнутыя трубки *A*, *B*, *C*, содержащія ѣдкое кали и сѣрную кислоту, служатъ для очищенія анализируемаго воздуха отъ угольнаго ангидрида и водяныхъ паровъ. Затѣмъ, накапываютъ трубку съ мѣдью и, открывая краны

и, заставляють воздухъ входить медленной струей черезъ изогнутыя трубки съ ждкимъ кали и черезъ трубку съ мѣдью въ пустой шаръ V. Въ изогнутыхъ трубкахъ воздухъ очищается отъ постороннихъ примѣсей, а въ трубкѣ *ab* накаливая мѣдь отнимаетъ отъ него весь кислородъ, такъ что въ баллонъ входитъ только чистый азотъ. Затѣмъ взвѣшиваютъ трубку *ab* и баллонъ V. При-



Фиг. 39.

вѣсъ первой дастъ намъ количество кислорода, а привѣсъ баллона V, количество азота, заключавшихся въ воздухѣ.

Такимъ способомъ найдено, что въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воздуха заключается:

азота. . . . .	76,87 вѣс. ч.
кислорода . . . . .	23,13 »
	<hr/> 100,00

Зная плотность азота (14) и кислорода (16), по вѣсовому составу легко вычислить объемный составъ, а также и удѣльный вѣсъ воздуха (= 14,44).

Объемный составъ воздуха можетъ быть опредѣленъ помощью абсорбціометра (фиг. 40). Въ трубку, раздѣлен-

ную на части равной емкости и наполненную ртутью, впускають воздухъ, отмѣчаютъ его объемъ и вводятъ шарикъ изъ фосфора (или шарикъ изъ угля, пропитанный растворомъ нитрогалло-калиевой соли), прикрьпленный къ платиновой провололкѣ. Кислородъ поглощается фосфоромъ, а объемъ оставшагося азота измѣряють.

Болѣе точнымъ образомъ составъ воздуха (какъ и другихъ газовъ) опредѣляютъ сжигая его съ водородомъ въ эвдиометръ. Въ эвдиометръ (абсорбціометръ, въ верхнемъ концѣ котораго вналены двѣ платиновыя проволоки (фиг. 41) вводятъ 100 объемовъ воздуха и 100 объемовъ водорода. Затѣмъ пропускають черезъ платиновыя проволоки электрическую искру (фиг. 42). Происходитъ взрывъ, при чемъ весь кислородъ, заключавшійся во взятомъ воздухѣ, соединяется съ частью введеннаго водорода, образуя воду. Водяной паръ по охлажденіи сгущается и объемъ газа сокращается. Измѣривъ затѣмъ снова объемъ газа и вводя всѣ необходимыя поправки (смотри ниже), мы найдемъ, что количество оставшагося газа (смѣсь азота и водорода) составляетъ 137,21 объема. Поэтому 62,79 объема газа (изъ взятыхъ 200) исчезли образуя воду; а такъ какъ вода есть соединеніе 2 объемовъ водорода съ 1 объемомъ кислорода — то количество кислорода, заключавшееся въ 100 объемахъ воздуха, будетъ



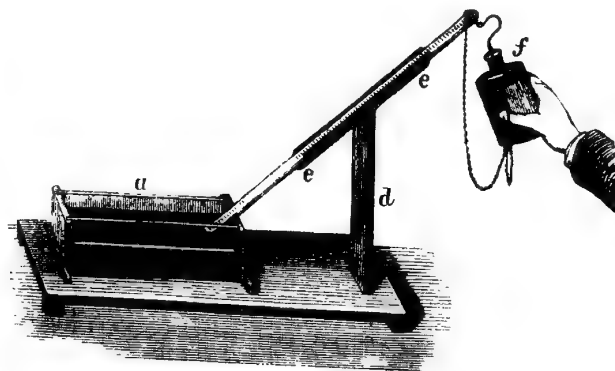
Фиг. 40.

$$= \frac{62,79}{3} = 20,93$$
 Слѣдовательно, воздухъ состоитъ изъ

79,07 объемовъ азота	
и 20,93 » кислорода	
<hr/> 100,00	» воздуха

Измѣреніе газовъ. Объемъ газа зависитъ отъ давленія, температуры и количества заключающихся въ немъ водяныхъ паровъ.

Объем сухого газа, при барометрическом давлении 760 миллиметров и 0° Ц. принимают за нормальный. Измѣривъ газъ при



Фиг. 42.

другихъ условіяхъ, слѣдуетъ отнести его объемъ къ нормальному. По закону Бойля и Мариотта, объемъ постоянного газа, измѣняется пропорціонально давлению, слѣдовательно, если объемъ газа при давлении  $h$  найденъ  $= V$ , то при 760 м. м. онъ будетъ  $= \frac{V \cdot h}{760}$

По заказу Гэ-Люссака всѣ газы одинаково расширяются отъ теплоты, и при томъ пропорціонально послѣдней. Коэффициентъ расширения газовъ  $0,003665 = \frac{1}{273}$ ; это значить, что 1 объемъ газа, при нагреваніи отъ 0° до 1°, будетъ занимать 1,003665 своего первоначальнаго объема. Если поэтому,  $V_t$  означаетъ наблюденный объемъ газа при  $t^\circ$ , а  $V_0$  объемъ при 0°, то

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + 0,00366 \cdot t}$$

а принимая въ расчетъ давленіе, будемъ имѣть, что

$$V_0 = \frac{V_t \cdot d}{760 (1 + 0,00366 \cdot t)}$$

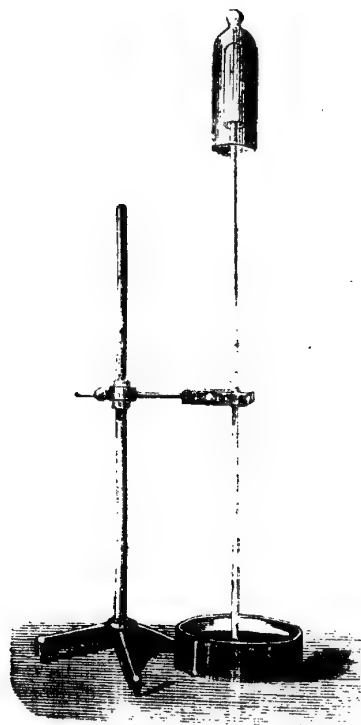
Влажность также увеличиваетъ объемъ газа, противоѣствуя своему упругости атмосферному давлению. Поправку можно производить такимъ образомъ, что газъ высушиваютъ, вводя въ него коксовый шарикъ, пропитанный сѣрной кислотой. Но удобнѣе по-

ступаютъ слѣдующимъ образомъ. Въ измѣряемый влажный газъ вводятъ немного воды для полнаго насыщенія его водяными парами, затѣмъ измѣряютъ объемъ и вычитываютъ изъ наблюденнаго давленія  $h$  (миллиметровъ) число миллиметровъ, выражающее упругость водяныхъ паровъ при данной температурѣ (см. стр. 71).

Многочисленные опредѣленія состава воздуха, показали полную одинаковость его состава, какъ въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ былъ собранъ надъ поверхностью материковъ, такъ и въ тѣхъ случаяхъ когда его брали съ поверхности морей, или изъ высшихъ доступныхъ атмосферныхъ слоевъ. Такое постоянство состава могло бы привести къ заключенію, что воздухъ есть химическое соединеніе кислорода и азота. Это однако опровергается слѣдующими обстоятельствомъ. Составъ воздуха не соответствуетъ атомнымъ пропорціямъ. При смѣшеніи кислорода съ азотомъ не выделяется и не поглощается тепла, что всегда бываетъ при химическомъ соединеніи. Далѣе, воздухъ поглощенный жидкостями, напр. водою, имѣетъ другой составъ чѣмъ атмосферный воздухъ, что обусловливается неодинаковою растворимостью кислорода и азота. Воздухъ выдѣленный изъ воды кипяченіемъ, состоитъ изъ 34,9 объемовъ кислорода и 65,1 объема азота (Бунзень). По этому воздухъ не есть химическое соединеніе, но представляетъ механическую смѣсь азота и кислорода.

Постоянство состава воздуха объясняется диффузіей газовъ. Обладавъ прямолинейнымъ движеніемъ, частицы газовъ распространяются въ пространствахъ и взаимно перемѣшиваются. Скорость передвиженія двухъ газовъ обратно пропорціональна квадрату корня изъ ихъ плотностей — законъ диффузіи. Плотность водорода  $= 1$ , а кислорода  $= 16$ , слѣдовательно водородъ распространяется въ 4 раза скорѣе, чѣмъ кислородъ. Диффузію газовъ удобнѣе всего наблюдать при истеченіи ихъ черезъ узкія отверстія, или при просачиваніи сквозь пористыя перегородки. Весьма наглядно диффузію проявляется при слѣдующемъ опытѣ (фиг. 43). Стекланую трубку, помощію пробки, вставляютъ въ открытый конецъ немуравленнаго глинянаго цилиндра, употребляемаго для гальваническихъ элементовъ. Трубку нижнимъ концомъ погружаютъ въ чашку съ водою. Для наполненія трубки водородомъ, пористый цилиндръ покрываютъ колоколомъ съ водородомъ; тогда водородъ, успѣвая скорѣе воздуха просачиваться сквозь стѣны цилиндра, наполняетъ его и заставляетъ воздухъ выдѣляться пузырьками черезъ воду. Отнявъ колоколъ, водородъ, наполнявшій

сосудъ, быстро станетъ выходить изъ цилиндра въ воздухъ, вслѣдствіе чего внутреннее давленіе уменьшится и вода поднимется въ трубкѣ.



Фиг. 43.

Кромѣ главныхъ составныхъ частей воздуха, азота и кислорода—въ немъ содержатся всегда водяные пары и угольный ангидридъ. Присутствіе воды легко узнается тѣмъ, что на холодныхъ предметахъ (дурныхъ проводникахъ тепла, к. т. стекло) осаждается роса, а содержание угольного ангидрида обнаруживается образованіемъ муты и осадка въ прозрачныхъ растворахъ извести или барита, простоявшихъ на воздухѣ. Количество водяныхъ паровъ въ воздухѣ зависитъ отъ температуры и соответствуетъ упругости водяного пара (стр. 71); оно опредѣляется гигрометрами или же вѣсовымъ способомъ, пропуская воздухъ черезъ

кальціемъ или сѣрной кислотой. Одинъ кубическій метръ воздуха вполне насыщеннаго влагою при 25° содержитъ 22,5 грамма воды; при охлажденіи до 0° 17,1 грамма сгущаются и выдѣляются въ видѣ дождя. Обыкновенно воздухъ содержитъ только 50 — 70 процентовъ того количества влаги, которое требуется для полного насыщения его.

Угольный ангидридъ заключается въ воздухѣ въ количествѣ отъ 2 до 6 частей въ 10,000 частяхъ воздуха. Его опредѣляютъ пропуская высушенный воздухъ черезъ трубки, наполненныя жѣдкимъ кали и опредѣляя привѣсъ.

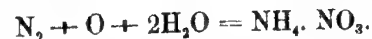
Кромѣ вышеуказанныхъ четырехъ газовъ, постоянныхъ составныхъ частей воздуха, въ немъ заключаются, какъ случайныя примѣси, еще слѣдующія тѣла: амміачныя соли азотной и азотистой кислотъ озонъ, перекись водорода, и слѣды углеводородовъ. Наконецъ, въ видѣ пыли, преимущественно въ низшихъ его слояхъ, встрѣчаются микроскопическіе зародыши низшихъ организмовъ, обуславливающихъ многочисленныя химическія превращенія—к. т. гніеніе и броженіе органическихъ веществъ.

#### Соединеніе азота съ водородомъ.

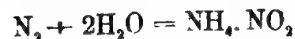
##### Амміакъ.

$\text{NH}_3 = 17$ . Плотность = 8,5.

Амміакъ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи или въ видѣ солей (хотя въ весьма малыхъ количествахъ) въ воздухѣ, въ почвѣ и въ водѣ различнаго происхожденія,—дождевой, рѣчной и морской. Образованіе амміака прямымъ соединеніемъ азота и водорода происходитъ только подъ влияніемъ темнаго электрическаго разряда; но соединенія амміака образуются весьма часто при различныхъ условіяхъ. Такъ, при пропускании электрическихъ искръ чрезъ влажный воздухъ, получается азотно-амміачная соль.

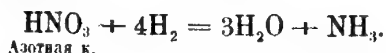


При скоромъ испареніи воды на воздухѣ образуются слѣды азотисто-амміачной соли.



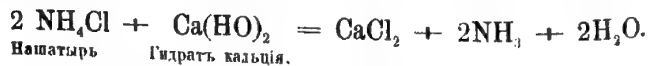
Эта соль образуется также при каждомъ горѣніи на

воздухъ, про ржавленіи желѣза и при электролизѣ воды. Бѣлые пары, выделяемые влажнымъ фосфоромъ на воздухъ, также состоятъ изъ азотисто-амміачной соли. Далѣе, амміачныя соли образуются при раствореніи металловъ въ азотной кислотѣ, дѣйствіемъ на нее водорода въ состояніи выдѣленія:



Обильнымъ источникомъ для образованія амміака служатъ гніеніе азотистыхъ органическихъ веществъ и сухая перегонка ихъ. Такъ, до настоящаго столѣтія, амміачная соль или нашатырь (*sal ammoniacum*) добывалась возгонкою верблюжьего помета (въ Либійской степи, близъ храма Аммона — откуда и названіе соли). Нынѣ же амміакъ исключительно добывается, какъ побочный продуктъ газового производства, сухою перегонкою каменного угля; выделяющійся въѣсть съ свѣтлымъ газомъ амміакъ сгущается, на этихъ заводахъ, въ газовой водѣ, которую затѣмъ перерабатываютъ въ сѣрную соль или въ хлористый аммоній.

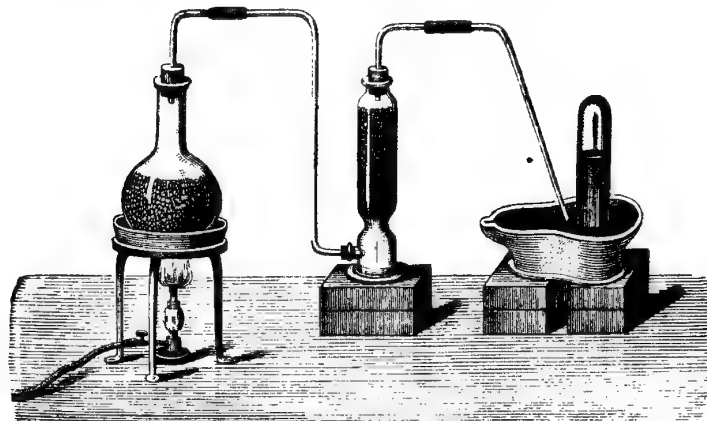
Для полученія амміака, нашатырь—соединеніе амміака съ хлороводородомъ—смѣшиваютъ съ гашеной известью (гидратомъ кальція) и накалываютъ смѣсь въ стеклянной или чугуной колбѣ:



Выделяющійся амміачный газъ собираютъ надъ ртутью (фигура 44). Для высушиванія газа употребляютъ негашеную известь ( $\text{CaO}$ ); хлористый кальцій не примѣнимъ, потому что соединяется съ амміакомъ. Пользуясь его небольшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, амміакъ можно собирать также чрезъ вытѣсненіе воздуха, въ стеклянку опрокинутую отверстіемъ внизъ (ср. стр. 20).

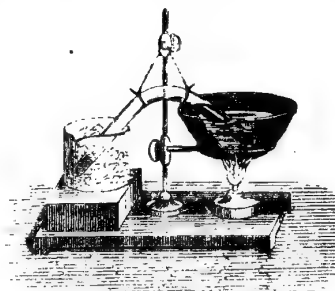
**Физическія свойства.** Амміакъ есть безцвѣтный газъ съ сильнымъ характернымъ запахомъ. Удѣльный вѣсъ его 8,5 (водородъ = 1) или 0,591 (воздухъ = 1). Подъ давленіемъ 6,5 атмосферъ (при 10°) или при охлажденіи

до—40° онъ сгущается въ подвижную жидкость уд. вѣса 0.613 при 0°, которая затвердѣваетъ при—80°.



Фиг. 44.

Для сгущенія амміака поступаютъ подобнымъ же образомъ какъ при сгущеніи хлора (стр. 26). Берутъ соединеніе хлористаго серебра съ амміакомъ  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$  (получасное пропусканіемъ амміака черезъ хлористое серебро) и запаиваютъ его въ изогнутую трубку (фиг. 45). Нагрѣвая вѣтвь, содержащую соединеніе, послѣднее разлагается и выделяется амміакъ, который сгущается въ другой вѣтви, погруженной въ охлаждающую смѣсь.

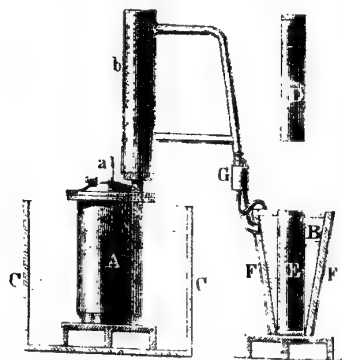


Фиг. 45.

Въ водѣ амміакъ растворяется весьма легко съ отдѣленіемъ тепла. Одна часть воды поглощаетъ при 0° и 760 м. м. давленія 1050 (сбѣмовъ (= 0,877 частей по вѣсу) амміака, а при 15° 730 объемовъ. Если запаивную у одного конца стеклянную трубку, наполнить сухимъ амміакомъ и открытымъ концомъ погрузить въ воду, то она быстро наполнится водою; кусокъ льда быстро пла-

вится въ амміакѣ. Водный растворъ имѣетъ всѣ химическія свойства газообразнаго амміака и называется въ практикѣ *нашатырнымъ спиртомъ*. Удѣльный вѣсъ растворовъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше содержится въ нихъ амміака; при нагреваніи весь амміакъ выдѣляется. Насыщенный при 14° растворъ содержитъ около 30% амміака и имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,897.

Сгущенный жидкій амміакъ, превращаясь въ паръ, поглощаетъ много тепла (смъ стр. 11); этимъ пользуются для произведенія искусственнаго холода и льда по *способу Карре*. Приборъ его изображенъ на фигурѣ 46. Железный цилиндрический сосудъ А, наполненный на половину насыщеннымъ воднымъ растворомъ амміака, посредствомъ трубки В сообщается съ коническимъ железнымъ сосудомъ Г, въ серединѣ котораго находится пустое цилиндрическое пространство Е. Цилиндръ А нагреваютъ на жаровнѣ, пока вставленный въ него термометръ а не покажетъ 130°; сосудъ Г охлаждають водою. При этомъ амміакъ возгоняется изъ воднаго раствора въ А, проходитъ черезъ трубку В, удерживающую воду, и сгущается въ пространствѣ В сосуда Г въ жидкость. Затѣмъ вынимаютъ цилиндръ А изъ жаровни, погружаютъ его въ чашъ съ



Фиг. 46.

холодной водою, вставляютъ жестяной цилиндръ D (наполненный на  $\frac{2}{3}$  водою) въ пространство Е и окружаютъ Г дурнымъ проводникомъ тепла, напр. войлокомъ. Тогда сгустившійся въ В жидкій амміакъ обратно переходитъ въ А, поглощаясь водою. При этомъ въ Г происходитъ значительное поглощеніе тепла, которое отнимается отъ окружающей среды, и вода въ цилиндрѣ D замерзаетъ. Способъ Карре для искусственнаго приготовленія льда приобрѣлъ въ техникѣ значительное распространеніе. Въ последнее же время онъ частью замѣненъ другимъ способомъ, основаннымъ на расширеніи сжатого воздуха.

**Химическія свойства.** При накаливаніи и при дѣйствіи индукціонныхъ искръ амміакъ распадается на азотъ и водородъ. Подобное разложеніе происходитъ если амміакъ пропускать чрезъ сплавленный натрій или калий; послѣдніе поглощаютъ азотъ, а водородъ выдѣляется:

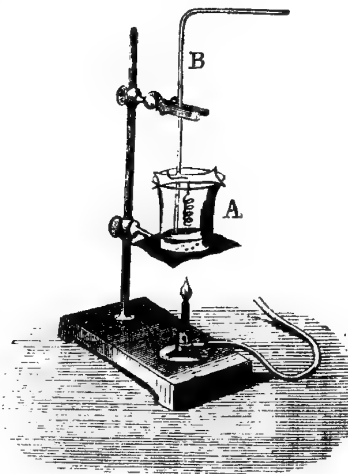


На воздухѣ амміакъ не способенъ горѣть, но горѣніе происходитъ въ атмосферѣ кислорода:



Для полученія пламени амміака, трубку, черезъ которую выдѣляется амміакъ, опускаютъ въ стеклянку съ кислородомъ, приближая къ отверстію стеклянки пламя; въ прикосновеніи съ кислородомъ и пламенемъ амміакъ загорается и продолжаетъ горѣть въ кислородѣ желтоватымъ пламенемъ. Смѣсь амміака съ кислородомъ при зажиганіи сильно взрывается.

Сгораемость амміака весьма удобно проявляется также слѣдующимъ опытомъ. Въ стеклянку А (фиг. 47) помѣщаютъ немного крѣпкаго амміака, нагреваютъ на лампѣ до выдѣленія амміачныхъ паровъ и затѣмъ черезъ трубку В, погруженную въ жидкость, пропускаютъ кислородъ. Если затѣмъ къ стеклянкѣ поднести пламя, то заключающаяся въ немъ газовая смѣсь амміака и кислорода воспламеняется со вспышкой. Воспламененіе смѣси можно вызвать также помощію накаленной платиновой спирали, погружая ее въ стаканъ такъ, чтобы она не касалась жидкости (ф. 47); тогда происходятъ повторенныя вспышки, пока весь амміакъ не будетъ вытѣсненъ изъ раствора.

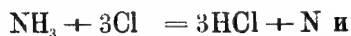


Фиг. 47.

При этомъ стаканъ наполняется бѣлыми парами азотисто-аммоніевой соли или красными парами окисловъ азота,—продуктами окисленія азота.

Въ атмосферѣ амміака хлоръ загорается уже при обыкновенной температурѣ; образуются бѣлые пары, состоя-

щіе изъ нашатыря. При этомъ хлоръ, соединяясь съ водородомъ, даетъ хлороводъ, который съ избыткомъ амміака образуетъ нашатырь:



Бромъ и іодъ дѣйствуютъ подобнымъ образомъ, хотя менѣе энергично.

Газообразный амміакъ, какъ и растворъ его, имѣетъ сильно щелочныя свойства и окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. Съ кислотами амміакъ прямо соединяется, и, насыщая ихъ, образуетъ солеобразныя соединенія, вполнѣ сходныя съ солями калия и натрія, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:



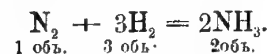
Въ этихъ амміачныхъ соляхъ группа  $\text{NH}_4$  играетъ роль металла калия; поэтому принимаютъ, что она имѣетъ металлическій характеръ и называютъ ее *аммоніемъ*. Металлическій характеръ группы  $\text{NH}_4$  подтверждается существованіемъ аммоніевой амальгамы и многими другими ея отношеніями. Мы рассмотримъ аммоніевыя соединенія при металлахъ, гдѣ лучше выяснится ихъ взаимная аналогія.

Составъ амміака и атомный вѣсъ азота. Анализъ амміака показываетъ, что онъ состоитъ изъ 1 части водорода и 4,66 частей азота, изъ чего мы заключаемъ, что атомный вѣсъ азота долженъ быть кратное этого числа (см. стр. 78):

$$\begin{array}{ccc} \text{H} = 1 & \text{H}_2 = 2 & \text{H}_3 = 3 \\ \text{N} = 4,66 & \text{N} = 9,32 & \text{N} = 14 \\ \hline \text{NH} = 5,66 & \text{NH} = 11,3 & \text{NH} = 17 \end{array}$$

Такъ какъ удѣльный вѣсъ амміака 8,5 ( $\text{H} = 1$ ), то его молекулярный вѣсъ = 17. Въ 17 вѣс. ч. амміака заключается 3 в. ч., слѣдовательно 3 атома водорода. Что соединенныя съ ними 14 в. ч. азота представляютъ вѣсъ *однаго* атома азота, доказывается тѣмъ, что въ молекулярномъ вѣсѣ всѣхъ азотистыхъ соединеній никогда не заключаются меньше 14 частей азота (см. стр. 59). Удѣльный вѣсъ азота = 14 (стр. 101), слѣдовательно молекулярный вѣсъ его 28; по этому молекула азота состоитъ изъ двухъ атомовъ ( $\text{N}_2 = 28$ ). Тоже самое выводится изъ объемныхъ отношеній при образованіи амміака (см. внизу).

Изъ молекулярныхъ формулъ  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$  слѣдуетъ, что 1 объемъ азота соединяется съ 3-мя об. водорода, образуя 2 об. амміака, или что 2 об. амміака распадаются на 1 об. азота и 3 об. водорода:



Эти выводы подтверждаются слѣдующими опытами:

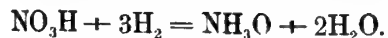
1) Водный растворъ амміака (подкисленный нѣсколькими каплями сѣрной кислоты, для увеличенія электропроводности его) въ приборѣ Гофмана (стр. 53) подвергаютъ дѣйствию гальваническаго тока. Тогда на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется водородъ, а на положительномъ азотъ; объемъ водорода будетъ втрое больше объема азота.

2) На сухой амміакъ, заключающійся въ эвдиометрѣ (см. стр. 105) дѣйствуютъ индукціонными искрами. Тогда амміакъ разлагается на азотъ и водородъ, объемъ которыхъ будетъ вдвое больше объема взятаго амміака. Что въ получаемой смѣси заключаются 3 объема водорода на 1 объемъ азота, легко доказать эвдиометрическимъ анализомъ, сжигая водородъ съ кислородомъ (см. стр. 105).

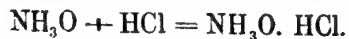
Объемныя отношенія при образованіи амміака показываютъ (на основаніи закона, что въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ), что молекула азота состоитъ изъ двухъ атомовъ. Въ двухъ объемахъ амміака заключается 2n молекулъ  $\text{NH}_3$ , слѣдова-

тельно 2n атомовъ азота. Азотъ, входящій въ составъ этихъ двухъ объемовъ, занимаетъ 1 объемъ и содержитъ n молекулъ, слѣдовательно 2n атомовъ азота (срав. ст. 56).

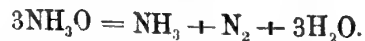
Гидроксиламинъ  $\text{NH}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH}$ . Соединеніе это, весьма сходное съ амміакомъ, было открыто при восстановленіи азотно-этилового эфира оловомъ и соляною кислотю. Оно образуется также при дѣйствіи олова на разведенный растворъ азотной кислоты, или олова и хлороводородной кислоты на всѣ окислы азота. При этихъ реакціяхъ, выделяющійся оловомъ водородъ, въ состояніи выдѣленія, восстанавливаетъ азотную кислоту:



Образовавшійся гидроксиламинъ остается въ растворѣ въ видѣ азотной соли. Подобно амміаку, гидроксиламинъ прямо соединяется съ кислотами образуя съ ними соли:



Въ свободномъ состояніи до сихъ поръ не удалось его получить. Разлагая разведенный водный растворъ сѣрной соли гидроксиламина эквивалентнымъ количествомъ ѣдкаго барита, получаютъ водный растворъ гидроксиламина, который подобно амміаку имѣетъ щелочныя свойства; однако растворъ весьма непостояненъ, и легко разлагается на воду, амміакъ и азотъ:

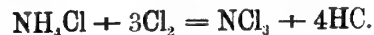


По полному сходству гидроксиламина съ амміакомъ, принимаютъ, что это есть амміакъ, въ которомъ одинъ пай водорода замѣщенъ водянымъ остаткомъ, называемымъ также *гидроксиломъ*, откуда и названіе гидроксиламинъ:



## Соединенія азота съ галоидами.

Хлористый азотъ  $\text{NCl}_3$ . Если дѣйствовать хлоромъ на избытокъ амміака, то, какъ мы видѣли (стр. 114), выдѣляется свободный азотъ; при избыткѣ же хлора, дѣйствіемъ его на образовавшійся хлористый аммоній, образуется хлористый азотъ:



Для полученія небольшого количества хлористаго азота, колбу, наполненную хлоромъ, погружаютъ направленнымъ внизъ горломъ, въ чашку, содержащую водный растворъ нашатыря нагрѣтый до  $30^\circ$ . Хлоръ поглощается и выдѣляются маслянистыя тяжелыя капли, которыя лучше всего собирать на свинцовой чашечкѣ.

Хлористый азотъ представляетъ маслянистую жидкость, желтаго цвѣта, съ весьма острымъ запахомъ; удѣльный вѣсъ = 1,65. Онъ чрезвычайно сильно взрываетъ отъ прикосновенія съ многими тѣлами, а иногда безъ всякихъ явныхъ причинъ.

Вполнѣ безопаснымъ образомъ хлористый азотъ получаютъ по слѣдующему способу. Насыщенный растворъ нашатыря разлагаютъ гальваническимъ токомъ; тогда на положительномъ полюсѣ выдѣляется хлористый азотъ, который, по мѣрѣ образованія, каплями всплываетъ на поверхность. Если поверхность покрыта тонкимъ слоемъ терпентиннаго масла, то каждая капля, прикасаясь съ нимъ, разлагается со слабымъ взрывомъ.

Иодистый азотъ. Если мелкій порошокъ іода облить воднымъ растворомъ амміака, то получается чернубурый порошокъ. Его собираютъ на фильтру, промываютъ водою и, разрывая сырую фильтру на части, даютъ высухать на воздухѣ. Сухой черный продуктъ отъ малѣйшаго прикосновенія съ твердыми тѣлами весьма сильно взрываетъ. Получаемое взрывчатое тѣло представляетъ смѣсь двухъ трех-іодистаго азота  $\text{NHJ}_2$  и  $\text{NJ}_3$ ,—тѣла производящіяся отъ амміака, чрезъ замѣщеніе въ немъ водорода іодомъ.

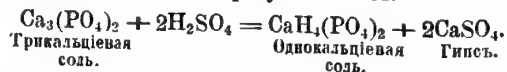
## 2 Ф о с ф о р ь.

$P = 31. P_4 = 124.$  Плотность пара = 62.

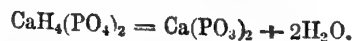
Обладая значительнымъ сродствомъ къ кислороду, фосфоръ въ свободномъ состояніи въ природѣ не существуетъ. Въ соединеніи съ кислородомъ и съ металлами, въ видѣ солей фосфорной кислоты, онъ весьма распространенъ, заключается во многихъ минеральныхъ породахъ и, вывѣтриваніемъ ихъ, переходитъ въ почву, изъ которой онъ принимается растеніями. Въ животныхъ организмахъ онъ заключается особенно въ костяхъ въ видѣ фосфорнокальціевой соли.

Впервые фосфоръ былъ полученъ, сухою перегонкою мочи, алхимикомъ Кункелемъ въ Гамбургѣ (1669). Въ концѣ прошлаго столѣтія Шеэле открылъ его добываніе изъ костей (1769 г.).

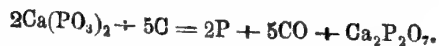
Для добыванія фосфора обжигаютъ кости: органическія соединенія сгораютъ и остаются минеральныя составныя части, состоящія преимущественно изъ фосфорно-трикальціевой соли. Полученную золу нагреваютъ съ сѣрной кислотой, при чемъ трикальціевая соль фосфорной кислоты превращается въ однокальціевую соль (см. фосфорную кислоту) и образуется гипсъ:



Растворимую въ водѣ однокальціевую соль отдѣляютъ отцѣживаніемъ отъ трудно растворимаго гипса. Растворъ смѣшиваютъ съ толченымъ углемъ, выпариваютъ досуха и накалываютъ при краснокальциномъ жарѣ. Тогда однокальціевая соль, теряя воду, превращается въ кальціевую соль метафосфорной кислоты (срав. фосфорной кислоты):



Всушенную смѣсь сильно накалываютъ въ чугунныхъ ретортахъ; тогда уголь отнимаетъ часть кислорода, образуя газообразную окись углерода, фосфоръ перегоняется и остается пирофосфорнокальціевая соль:



Пары фосфора собираютъ погъ водою въ приемникъ особаго устройства и отливаютъ затѣмъ сплавленный фосфоръ въ палочки.

Получаемый перегонкою *кристаллическій* или *желтый фосфоръ* представляетъ восковидное желтоватое тѣло, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 1,83 при 10°. При обыкновенной температурѣ онъ мягокъ какъ воскъ, на холоду при 0° дѣлается хрупкимъ. Онъ плавится подъ водою при 44°, испаряется при средней температурѣ и кипитъ при 290° (278,3°). Отъ дѣйствія солнечнаго свѣта онъ желтѣетъ, теряетъ прозрачность и покрывается бѣлой или красноватой корою. На воздухѣ фосфоръ весьма легко окисляется въ фосфористую кислоту ( $\text{PO}_3\text{H}_3$ ). Онъ обладаетъ характернымъ запахомъ (озона) и свѣтится въ темнотѣ. Свѣщеніе фосфора происходитъ только въ такихъ газахъ, которые содержатъ кислородъ и, вѣроятно, обусловливается окисленіемъ фосфора. Въ водѣ фосфоръ не растворимъ; въ спиртѣ и эфирѣ растворяется только трудно, весьма же легко въ сѣроуглеродѣ. Изъ растворовъ, при медленномъ испареніи, кристаллизуется въ формахъ правильной системы.

Другое видоизмѣненіе — *красный* или *аморфный фосфоръ*, обладаетъ совершенно другими свойствами. Красный фосфоръ представляетъ аморфный порошокъ темнобураго цвѣта. На воздухѣ не измѣняется и не свѣтится и вообще весьма постояненъ. Въ сѣроуглеродѣ не растворяется. Удѣльный вѣсъ его = 2,14. Желтый фосфоръ дѣйствуетъ на организмъ какъ сильный ядъ, красный же фосфоръ безразличенъ. Онъ не плавится даже подъ сильнымъ давленіемъ, но только возгоняется, и то медленно и только частью выше 260°, при чемъ пары переходятъ въ видѣ желтаго фосфора. Для полученія краснаго фосфора, желтый фосфоръ нагреваютъ въ желѣзномъ цилиндрѣ, безъ доступа воздуха, продолжительное время при температурѣ 240—280°; избытокъ неизмѣненнаго желтаго фосфора затѣмъ извлекаютъ сѣроуглеродомъ или ѣдкими щелочами. Когда къ желтому фосфору прибавить немного іода, то превращеніе его въ красное видоизмѣненіе происходитъ уже при слабомъ нагреваніи.

Третье видоизмѣненіе — *металлическій фосфоръ*, образуется, если красный фосфоръ нагрѣть въ запаянной трубкѣ до 530°; тогда въ менѣе нагрѣтую верхнюю часть трубки возгоняются микроскопическія глы. Удобнѣе онъ получается, если фосфоръ сплавить

со свинцомъ въ запаянной трубкѣ. По охлажденіи, растворенный свинцомъ фосфоръ выдѣляется въ видѣ ромбическихъ кристалловъ, черно-фіолетоваго цвѣта съ сильно металлическимъ блескомъ. Видоизмѣненіе это изоморфно съ мышьякомъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,34 и еще менѣе дѣятельно, чѣмъ красный фосфоръ.

Спектръ паровъ фосфора характеризуется двумя зелеными линіями. Если струю водорода пропускать чрезъ слегка нагрѣтый желтый фосфоръ, то выдѣляющійся водородъ (вслѣдствіе содержанія въ немъ фосфора) горитъ зеленымъ пламенемъ. При перегонкѣ съ водою фосфоръ улетучивается, придавая парамъ свойство свѣтиться въ темнотѣ (способъ открытія слѣдовъ фосфора въ случаяхъ отравленія).

Плотность паровъ фосфора при  $300^{\circ}$  найдена  $= 62$  ( $H = 1$ ) или  $= 4,42$  (воздухъ  $= 1$ ); слѣдовательно молекулярный вѣсъ парообразнаго фосфора  $= 124$ . Такъ какъ атомный вѣсъ фосфора  $= 31$ , то изъ этого заключаемъ, что въ парообразномъ состояніи частица фосфора состоитъ изъ четырехъ атомовъ:  $P_4 = 124 (= 4 \times 31)$ . Мы видѣли (см. стр. 88), что частица парообразной сѣры при  $500^{\circ}$  состоитъ изъ 6 атомовъ ( $S_6$ ), а при  $1000^{\circ}$  изъ 2 атомовъ ( $S_2$ ). Для фосфора однако подобная диссоціація еще не замѣчена—при  $1040^{\circ}$  плотность паровъ не измѣняется.

*Химическія свойства.* Желтый фосфоръ обладаетъ весьма сильнымъ химическимъ сродствомъ. Кислородъ воздуха окисляетъ его уже при обыкновенной температурѣ, образуя фосфористую кислоту. Бѣлые пары, выдѣляемые фосфоромъ на влажномъ воздухѣ, содержатъ азотисто-амміачную соль, озонъ и перекись водорода. Нагрѣтый въ воздухѣ нѣсколько выше  $40^{\circ}$ , онъ загорается и горитъ бѣлымъ пламенемъ, образуя фосфорный ангидридъ  $P_2O_5$ ; аморфный фосфоръ воспламеняется только при  $260^{\circ}$ . Сродство фосфора къ кислороду столь энергично, что онъ способенъ горѣть даже подъ водою; для этого опыта кусочки фосфора облаваютъ въ колбѣ водою, нагрѣвають до плавленія и пропускаютъ въ воду струю кислорода—тогда фосфоръ загорается. Съ хлоромъ, бромомъ и іодомъ желтый фосфоръ весьма энергично реагируетъ уже при средней температурѣ; кусочки фосфора, брошенные въ баллонъ съ сухимъ хлоромъ, загорается

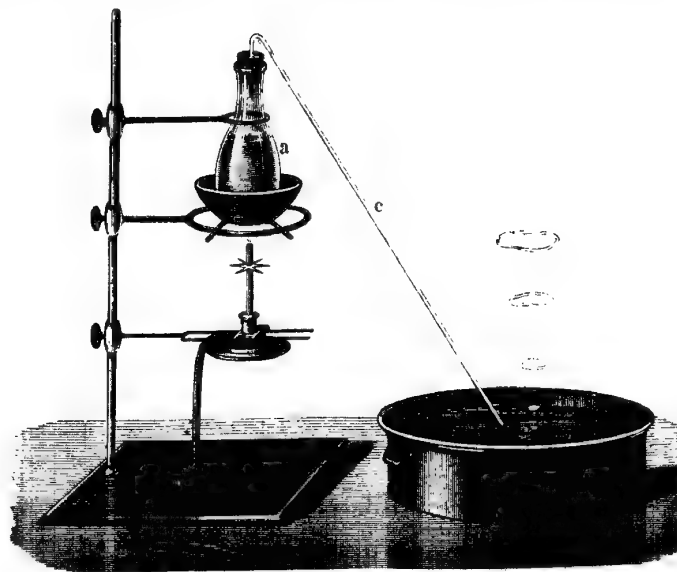
(красный фосфоръ реагируетъ только при нагрѣваніи). Онъ соединяется также съ многими металлами при нагрѣваніи и выдѣляетъ нѣкоторые металлы изъ растворовъ солей ихъ; такъ, изъ раствора азотносеребряной соли осаждается фосфоромъ серебро и фосфористое соединеніе его  $Ag_3P$  (противоядіе при обжогахъ фосфоромъ).

#### Соединеніе фосфора съ водородомъ.



Если кипятить кусочки желтаго фосфора съ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра, то выдѣляется газъ, воспламеняющійся на воздухѣ.

Такъ какъ получаемый газъ, смѣшанный съ воздухомъ въ закрытомъ сосудѣ, сильно взрываетъ, то для избѣжанія этой опасности, опытъ производить слѣдующимъ образомъ. Небольшую стеклянную колбочку (фигура 48)



Фиг. 48.

почти до верху наполняютъ растворомъ ѣдкаго натра, кладутъ въ нее нѣсколько кусочковъ фосфора и нагреваютъ на лампѣ. Когда началось выдѣленіе газа, колбочку закрываютъ пробкою съ газоотводной трубкою. Открытый конецъ ея погружаютъ въ теплую воду, для того чтобы увлекающійся парамъ фосфоръ, при своемъ затвердѣваніи, не засорилъ бы трубку. Каждый пузырекъ газа, выдѣляющійся изъ воды, загорается на воздухѣ, образуя бѣлыя дымныя кольца.

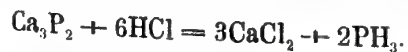
Получаемый такимъ образомъ газъ состоитъ изъ смѣси водорода и трехводородистаго фосфора  $\text{PH}_3$ , къ которому примѣшано нѣкоторое количество жидкаго водородистаго фосфора  $\text{P}_2\text{H}_4$ , придающаго газу способность воспламеняться. Если этотъ газъ пропускать черезъ охлажденныя трубки, то жидкій водородистый фосфоръ сгущается въ нихъ, а выдѣлившійся газъ уже болѣе не воспламеняется самъ собою. Подобное отдѣленіе жидкаго соединения достигаютъ, пропуская газъ черезъ спиртъ или эфиръ, поглощающіе  $\text{P}_2\text{H}_4$ .

Жидкій фосфористый водородъ  $\text{P}_2\text{H}_4$  представляетъ безцвѣтную жидкость, сильно преломляющую свѣтовые лучи и кипящую при  $30^\circ$ . Онъ самъ собою загорается на воздухѣ. Горючіе газы, к. т. водородъ, болотный газъ,  $\text{PH}_3$ , насыщаясь его парами, приобрѣтаютъ самовоспламеняемость на воздухѣ. Дѣйствіемъ солнечнаго свѣта или кислотъ  $\text{P}_2\text{H}_4$  разлагается на газообразный и твердый фосфористые водороды:

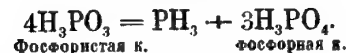


Твердый фосфористый водородъ  $\text{P}_4\text{H}_2$  (?) есть желтый порошокъ, загорающійся при  $160^\circ$  или отъ удара.

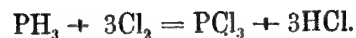
Газообразный водородистый фосфоръ  $\text{PH}_3$ , невоспламеняющійся на воздухѣ, получается разложеньемъ фосфористаго кальція  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  водою или соляною кислотою:



Онъ образуется также при накаливаніи фосфористой и фосфорноватистой кислотъ:



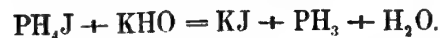
Безцвѣтный газъ чесночнаго запаха, нѣсколько растворимый въ спиртѣ. Удѣльный вѣсъ его = 17 ( $\text{H} = 1$ ) или 1,185 (воздухъ = 1). Весьма ядовитъ. Чистый газъ, не содержащій  $\text{P}_2\text{H}_4$ , загорается только при  $100^\circ$ ; дѣйствіемъ же окисляющихъ веществъ (образующихъ изъ него  $\text{P}_2\text{H}_4$ ) онъ дѣлается воспламеняющимся уже при средней температурѣ. При накаливаніи, или дѣйствіемъ электрическихъ искръ, разлагается на фосфоръ и водородъ. Смѣшанный съ хлоромъ или парами брома онъ сильно взрываетъ, образуя треххлористый фосфоръ и хлороводородъ:



Фосфористый водородъ подобно амміаку имѣетъ слабо щелочныя свойства и способенъ соединяться съ бромомъ и іодо-водородомъ, образуя тѣла сходныя съ нашатыремъ (ср. стр. 114).



Группа  $\text{PH}_3$ , принимаемая въ этихъ соединеніяхъ и играющая роль металла, на подобіе аммоніа, названа *фосфоніемъ*. *Иодистый фосфоній*  $\text{PH}_4\text{I}$ , получаемый удобнѣе всего разложеньемъ двуіодистаго фосфора  $\text{PJ}_2$  небольшимъ количествомъ воды, представляетъ бѣлую блестящую массу, которая при возгонкѣ кристаллизуется ромбоэдрами, близкими къ кубу. Онъ дымится на воздухѣ и разлагается водою на  $\text{PH}_3$  и  $\text{HI}$ . Разлагая его растворомъ ѣдкаго кали, получаютъ самый чистый невоспламеняющійся фосфористый водородъ:



*Формула фосфористаго водорода и атомный вѣсъ фосфора.* Анализъ триводородистаго фосфора показываетъ, что онъ состоитъ изъ 1 части по вѣсу водорода и 10,33 частей фосфора. Если частіца его выражалась бы формулою  $\text{PH}_3$ , то атомный вѣсъ фосфора

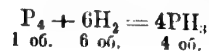
былъ бы 10,33. Однако полная аналогія фосфористаго водорода съ  $\text{NH}_3$  и вообще соединеній фосфора съ соединеніями азота, заставляеть придавать ему формулу  $\text{PH}_3$ ; слѣдовательно, атомный вѣсъ фосфора будетъ 31 ( $3 = 10,33$ ), а молекулярный вѣсъ водородистаго фосфора = 34:

$$\begin{array}{r} \text{H}_3 = 3 \\ \text{P} = 31 \\ \hline \text{PH}_3 = 34. \end{array}$$

Выводъ этотъ подтверждается плотностью водородистаго фосфора. Соотвѣтственно формулѣ  $\text{PH}_3$ , плотность должна быть  $\frac{34}{2} = 17$ , что и найдено опытно. Далѣе, изъ формулы  $\text{PH}_3$  выводится, что въ двухъ объемахъ  $\text{PH}_3$  заключается 3 объема водорода:

$$\begin{array}{r} 2\text{PH}_3 \text{ заключаютъ } 3\text{H}_2 \\ 2 \text{ объема} \qquad \qquad 3 \text{ объема} \end{array}$$

Или въ 1 об. заключается  $1\frac{1}{2}$  об. водорода. Дѣйствительно, разлагая фосфористый водородъ въ эвдиометрѣ дѣйствіемъ электрическихъ искръ, мы замѣтимъ, что объемъ газа увеличится въ  $1\frac{1}{2}$  раза; газъ состоитъ изъ водорода, а фосфоръ выдѣляется въ твердомъ видѣ. Такъ какъ частица газообразнаго фосфора состоитъ изъ 4 атомовъ, то выдѣляемый въ данномъ случаѣ фосфоръ будетъ занимать въ парообразномъ состояніи  $\frac{1}{2}$  объема, слѣдовательно въ 2-хъ объемахъ  $\text{PH}_3$  заключается 3 об. водорода и  $\frac{1}{2}$  объема газообразнаго фосфора; или употребляя молекулярныя формулы мы имѣемъ:



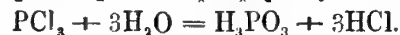
### Соединенія фосфора съ галогенами.

Желтый фосфоръ, какъ и красный, (хотя послѣдній менѣе энергично) прямо соединяются съ галогенами, образуя соединенія типовъ  $\text{PX}_3$  и  $\text{PX}_5$ , гдѣ X обозначаетъ галогенные атомы.

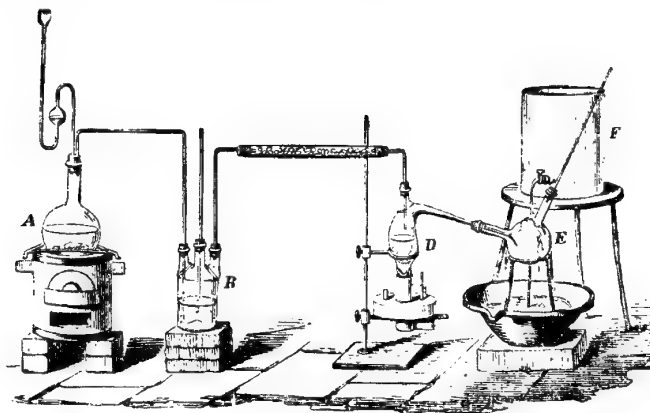
**Треххлористый фосфоръ  $\text{PCl}_3$ .** Для полученія его хлоръ, выдѣляемый въ колбѣ А (фигура 49), промытый и высушенный, проводятъ въ реторту D, содержащую фосфоръ. При нагреваніи реторты, фосфоръ загорается въ струѣ хлора и перегоняется треххлористый фосфоръ, собираемый въ охлаждаемомъ приѣмникѣ Е.

Безцвѣтная жидкость, кипящая при  $74^\circ$ , весьма остраго характернаго запаха; удѣльный вѣсъ ея = 1,616 при  $0^\circ$ .

Она сильно дымится на влажномъ воздухѣ и разлагается водою на хлороводородъ и фосфористую кислоту:



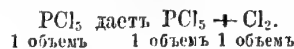
Плотность паровъ ея = 68,6 ( $\text{H} = 1$ ) соотвѣтствуетъ частичной формулѣ  $\text{PCl}_3 = 137,2$ .



Фиг. 49.

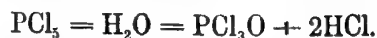
**Пятихлористый фосфоръ  $\text{PCl}_5$ .** Это соединеніе образуется если избытокъ хлора пропускать черезъ жидкій треххлористый фосфоръ, пока масса не затвердѣетъ. Твердое кристаллическое тѣло, слегка желтоватаго цвѣта, дымящееся на воздухѣ. Улетучивается уже при средней температурѣ и перегоняется при нагреваніи, отчасти разлагаясь на  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ .

При низкихъ температурахъ (въ атмосферѣ хлора) плотность пара  $\text{PCl}_5$  найдена = 104, соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{PCl}_5$  ( $\frac{208}{2} = 104$ ). Съ повышеніемъ температуры плотность пара уменьшается; происходитъ постепенное разложеніе  $\text{PCl}_5$  на  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ , называемое *диссоціаціею* (см. стр. 74). Разложеніе бываетъ полное при  $336^\circ$ ; тогда плотность пара равняется 52, т. е. паръ занимаетъ вдвое большій объемъ, чѣмъ при низкихъ температурахъ, что объясняется распаденіемъ частицы  $\text{PCl}_5$  на двѣ частицы



Такое распадение доказывается усиливающимся съ температурою желтымъ цвѣтомъ пара, свойственнымъ хлору; кромѣ того, удается раздѣлять продукты разложенія  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$  диффузіею (ср. стр. 107).

Пятихлористый фосфоръ весьма энергично дѣйствуетъ на воду; съ небольшимъ количествомъ воды образуется при этомъ хлорокись фосфора:



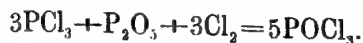
Хлорокись фосфора  $\text{PCl}_3\text{O}$  представляетъ безцвѣтную жидкость, дымящуюся на воздухѣ; она имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,7 при  $12^\circ$  и кипитъ при  $110^\circ$ . Плотность паровъ хлорокиси фосфора = 76,6, соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{PCl}_3\text{O} = 153,2$ . Съ водою быстро разлагается на хлороводородъ и метафосфорную кислоту:



Хлорокись фосфора удобнѣ всего получаютъ перегонкою  $\text{PCl}_3$  съ избыткомъ фосфорнаго ангидрида:



или пропусканіемъ хлора черезъ смѣсь  $\text{PCl}_3$  съ  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



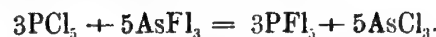
Весьма интересно образованіе хлорокиси фосфора при пропусканіи озонированнаго воздуха черезъ треххлористый фосфоръ. Подобнымъ образомъ  $\text{PCl}_3$  соединяется и съ сѣрою при нагрѣваніи до  $130^\circ$ , образуя съ ро хлористый фосфоръ  $\text{PSCl}_3$  — маслянистую жидкость, разлагающуюся водою на  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SiH}$  и метафосфорную кислоту  $\text{PO}_3\text{H}$ .

Соединенія брома и іода съ фосфоромъ вполне аналогичны съ соединеніями хлора, и получаютъ прямымъ взаимодействіемъ элементовъ въ пайныхъ отношеніяхъ, выраженныхъ формулами. Такъ какъ реакція при этомъ весьма энергична, то удобнѣ поступать слѣдующимъ образомъ: растворяютъ фосфоръ въ сѣроуглеродѣ, прибавляютъ по немногу требуемое количество брома или іода и отгоняютъ затѣмъ летучій сѣроуглеродъ.

**Трехбромистый фосфоръ  $\text{PBr}_3$**  есть жидкость, кипящая при  $175^\circ$ , уд. вѣса 2,7. **Пятибромистый фосфоръ  $\text{PBr}_5$**  представляетъ желтое кристаллическое тѣло; при нагрѣваніи плавится, разлагаясь на  $\text{PBr}_3$  и  $\text{Br}_2$ . Съ водою оба тѣла разлагаются совершенно также, какъ и соотвѣтствующія хлористыя соединенія. **Бромокись фосфора  $\text{POBr}_3$**  есть твердая масса, которая плавится при  $45^\circ$  и кипитъ при  $195^\circ$ .

Кромѣ **трехіодистаго фосфора  $\text{PI}_3$** , представляющаго красное кристаллическое тѣло, существуетъ еще **двухіодистый фосфоръ  $\text{PI}_2$**  или  $\text{P}_2\text{I}_4$ , кристаллизующійся прекрасными оранжевокрасными пглами или призмами; плавится при  $110^\circ$ . Дѣйствіемъ небольшого количества воды онъ разлагается на іодоводородъ, фосфористую кислоту и на фосфористый водородъ, дающій съ іодоводородомъ іодистый фосфовій  $\text{PH}_2\text{I}$  (ср. стр. 123).

Весьма интересенъ полученный недавно **пятифтористый фосфоръ  $\text{PF}_5$** . Онъ образуется при нагрѣваніи  $\text{PCl}_3$  или  $\text{PCl}_5$  съ трехфтористымъ мышьякомъ:



Безцвѣтный газъ, дымящійся на воздухѣ; съ водою разлагается на фосфорную кислоту и фтороводородъ. Плотность его = 63 ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно молекулярной формулѣ  $\text{PF}_5 = 126$ .

Замѣчательно, что  $\text{PI}_5$  не могъ быть полученъ и что постоянство соединеній  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PF}_5$  возрастаетъ съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса связанныхъ съ фосфоромъ галогидовъ.

### 3. Мышьякъ.

$\text{As} = 75$ .  $\text{As}_2 = 300$ . Плотность пара = 150.

Мышьякъ (Arsenicum) представляетъ полную аналогію съ фосфоромъ, но проявляетъ уже въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ металлическій характеръ; въ свободномъ состояніи онъ болѣе похожъ на металлъ.

Мышьякъ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ со-

стояніи (*самородный мышьякъ*) и въ соединеніи съ кислородомъ (*бѣлый мышьякъ*), съ сѣрою (*реальгаръ*) и съ металлами во многихъ самородныхъ рудахъ, называемыхъ колчеданами. Мышьяковый колчеданъ есть соединеніе мышьяка, желѣза и сѣры FeSAs. Для добыванія мышьяка этотъ колчеданъ накалываютъ въ смѣси съ небольшимъ количествомъ желѣза, при чемъ мышьякъ возгоняется; или же бѣлый мышьякъ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> накалываютъ съ углемъ (общій способъ добыванія металловъ изъ ихъ окисловъ)



Мышьякъ образуетъ два аллотропическихъ видоизмѣненія. *Аморфный* мышьякъ представляетъ неблестящую, черную массу, уд. вѣса 4,71; онъ хрупокъ и легко превращается въ порошокъ. *Кристаллическій* мышьякъ, получаемый продолжительнымъ нагреваніемъ при 210—220°, образуетъ сѣростальные гексагональные ромбоэдри съ металлическимъ блескомъ; уд. вѣсъ = 5,7.

Нагрѣтый безъ доступа воздуха, мышьякъ возгоняется не плавясь, при 180°, въ видѣ ромбоэдрическихъ кристалловъ. Подъ сильнымъ давленіемъ, въ запаянной трубкѣ, онъ плавится при краснокалильномъ жарѣ. Пары имѣютъ лимонно-желтый цвѣтъ. Плотность паровъ мышьяка = 150 (H = 1), слѣдовательно молекулярный вѣсъ его 300; такъ какъ атомный вѣсъ мышьяка 75, то это значитъ, что молекула его въ парообразномъ состояніи, подобно фосфору, состоитъ изъ 4 атомовъ (As<sub>4</sub> = 300 = 4 × 75).

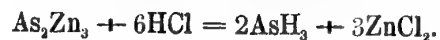
На воздухѣ мышьякъ медленно окисляется, покрываясь бурой корою. Нагрѣтый онъ загорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя бѣлые пары мышьяковистаго ангидрида As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и распространеная сильный чесночный запахъ. Въ атмосферѣ хлора мышьякъ, истолченный въ порошокъ, загорается, образуя AsCl<sub>3</sub>. Онъ весьма легко реагируетъ съ бромомъ, іодомъ, сѣрою и съ многими металлами.

Замѣчательно, что мышьякъ, принадлежащій къ группѣ азота и образуя соединенія совершенно по другому типу, чѣмъ сѣра, въ соединеніяхъ съ металлами аналогиченъ съ сѣрою: мышьяковистые и сѣрнистые металлы часто имѣютъ одинаковыя формулы, они изо-

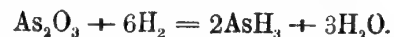
морфин, и сѣра и мышьякъ въ нихъ взаимно замѣняются, напр. FeS<sub>2</sub>, FeAs<sub>2</sub> и Fe(SAs)<sub>2</sub>.

### Соединенія мышьяка съ водородомъ.

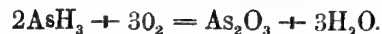
**Мышьяковистый водородъ.** AsH<sub>3</sub> = 78. Мышьякъ, подобно азоту и фосфору, даетъ съ тремя атомами водорода газообразное соединеніе. Для полученія его, сплавъ мышьяка съ цинкомъ разлагаютъ соляной кислотою:



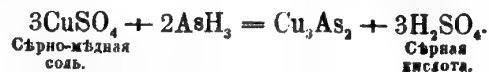
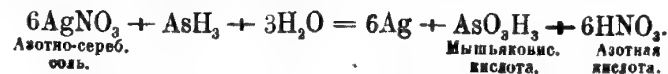
Онъ образуется также при дѣйствіи водорода, въ состояніи выдѣленія, на многія соединенія мышьяка, напримѣръ на мышьяковистый ангидридъ:



Мышьяковистый водородъ есть безцвѣтный газъ, весьма пронизательнаго чесночнаго запаха, и чрезвычайно ядовитъ. Онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 39 (H = 1) или 2,69 (воздухъ = 1) и сгущается въ жидкость при —4С°. Зажженный горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары мышьяковистаго ангидрида:



При накаливаніи и дѣйствіемъ электрическихъ искръ онъ разлагается на составные элементы. Если газъ пропускать черезъ накалившую стеклянную трубку, то выдѣленный мышьякъ отлагается на стѣнкахъ въ видѣ металлическаго *зеркала*. По химическимъ реакціямъ онъ весьма сходенъ съ фосфористымъ водородомъ, но не обладаетъ болѣе основнымъ характеромъ и не способенъ соединяться съ галогидо-водородами. Дѣйствуя на растворы солей тяжелыхъ металловъ, онъ выдѣляетъ свободные или мышьяковые металлы:

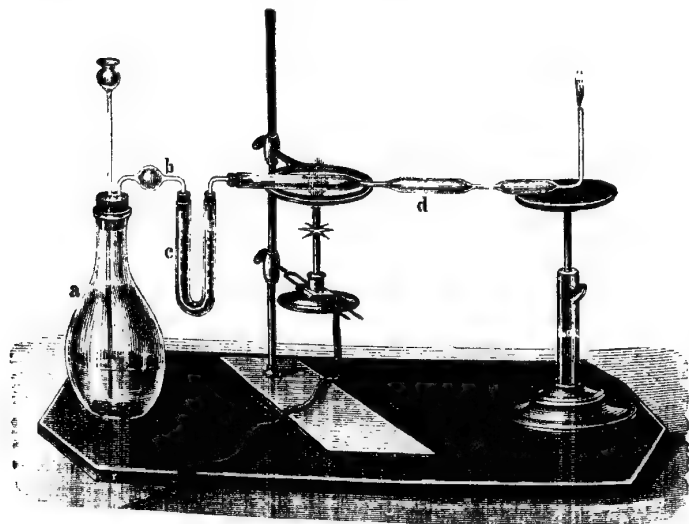


Анализ мышьяковистого водорода показывает, что он состоит из 1 ч. по весу водорода и 25 частей мышьяка. Придавая ему, на основании аналогий с  $\text{PH}_3$ , формулу  $\text{AsH}_3$ , атомный вес мышьяка будет 75 ( $= 3 \times 25$ ), а частичный вес  $\text{AsH}_3 = 78$ ; следовательно, уд. вес его будет  $\frac{78}{2} = 39$ , что и показали опыты. Далее из формулы  $\text{AsH}_3$  следует, что в двух объемах  $\text{AsH}_3$  заключается 3 об. водорода:



Вывод этот легко подтвердить, разлагая мышьяковистый водород в эвдиометре электрическими искрами (срав. стр. 124).

Способ Марша для открытия мышьяка. На основании вышеизложенных свойств и способов образования мышьяковистого водорода, мышьяк легко может быть открываем следующими приемами. В стеклянке *a* (фигура 50), действием серной кислоты на



Фиг. 50.

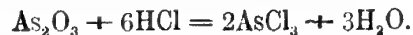
зерненный цинк, выделяется водород. Через трубку с воронкой вливают раствор испытуемого мышьяковистого соединения. Выделяющийся газ, смесь водорода с мышьяковистым водородом, высушивается в трубке *c* с

хлористым кальцием и проводится через стеклянную трубку *d*, оттянутую местами. Если зажечь водород, то в присутствии  $\text{AsH}_3$ , он горит синеватым пламенем, выделяя белые пары. Если перед этим пламенем держать холодную фарфоровую чашку, то она покроется темными пятнами мышьяка, выдѣливавшегося из  $\text{AsH}_3$  температурой пламени, но не успѣвшего еще сгорѣть. Если затѣмъ стеклянную трубку *d* накаливать лампочкой (какъ показано на фиг. 50), то  $\text{AsH}_3$  разложится и въ оттянутой части трубки отложится мышьякъ въ видѣ металлическаго зеркала. Этимъ способомъ удастся открыть малѣйшіе слѣды мышьяка.

Твердый мышьяковистый водород  $\text{As}_2\text{H}_2$  получается действием выделяющагося водорода на мышьяковыя соединения въ присутствии азотной кислоты (ср.  $\text{P}_4\text{H}_2$ , стр. 122). Онъ представляетъ краснорурый порошокъ, разлагающійся при накаливании.

### Соединения мышьяка съ галогенами.

Соединения эти вполне сходны съ соединениями фосфора и получаются прямымъ соединениемъ мышьяка съ галогенами; однако соединения типа  $\text{AsX}_3$  (ср. стр. 124) не известны. Металлическій характеръ мышьяка проявляется тѣмъ, что хлористый мышьякъ (подобно хлористымъ металламъ) можетъ быть полученъ также действиемъ хлороводорода на мышьяковистый ангидридъ:



Если кипятить растворъ  $\text{As}_2\text{O}_3$  въ крѣпкой соляной кислотѣ, то улетучивается хлористый мышьякъ.

Треххлористый мышьякъ  $\text{AsCl}_3$  есть безцвѣтная маслянистая жидкость, кипящая при  $134^\circ$  и дымящаяся на воздухѣ. Она застываетъ при  $-30^\circ$  и имѣетъ при  $0^\circ$  уд. весъ  $= 2,2$ . Плотность паровъ ея  $= 90,6$  ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{AsCl}_3 = 181,2$ . Въ небольшомъ количествѣ воды  $\text{AsCl}_3$  растворяется (подобно хлористымъ металламъ) безъ измѣненія; избыткомъ же разлагается на хлороводородъ и мышьяковистый ангидридъ:



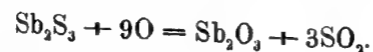
Трехбромистый мышьяк  $\text{AsBr}_3$  представляет бѣлую кристаллическую массу, плавится при  $20^\circ$  и кипитъ при  $220^\circ$ . Трехйодистый мышьяк  $\text{AsI}_3$  образуетъ красные кристаллы. Фтористый мышьяк  $\text{AsF}_3$  есть безцвѣтная жидкость, дымящаяся на воздухѣ. Соединенія мышьяка съ пятью атомами галогеновъ не получены.

#### 4. С у р ь м а.

$\text{Sb} = 122.$

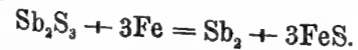
Металлическій характеръ, проявившійся уже въ мышьякѣ, еще болѣе обнаруживается въ сурьмѣ, сохраняющей вмѣстѣ съ тѣмъ полную аналогію съ металлоидами, фосфоромъ и мышьякомъ. По физическимъ свойствамъ сурьма есть уже настоящій металлъ.

Сурьма (Stibium) встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ сѣрнистой руды — *сурьмяный блескъ* или *сурьмяная руда*  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Для добыванія металлической сурьмы измельченную руду обжигаютъ при доступѣ воздуха, отчего сѣра сгораетъ, а сурьма остается въ видѣ окиси ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ):



Окись смѣшиваютъ съ углемъ и прокалываютъ; тогда уголь отнимаетъ кислородъ и выплавляется сурьма (общій способъ добыванія металловъ изъ окисловъ).

Можно также выдѣлять сурьму изъ сѣрнистой руды, накаливая ее въ смѣси съ желѣзомъ, которое прямо отнимаетъ сѣру:

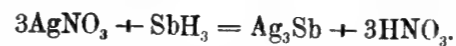


Получаемую этими способами продажную сурьму очищаютъ въ лабораторіяхъ, сплавляя ее съ  $\frac{1}{10}$  частью селитры, окисляющей постороннія примѣси: сѣру и мышьякѣ. Вполнѣ чистую сурьму получаютъ возстановленіемъ чистой окиси сурьмы.

Сурьма есть металлъ синевато-бѣлаго цвѣта, съ листоватымъ изломомъ; она весьма хрупка и легко превращается въ порошокъ. Удѣльный вѣсъ ея = 6,715. Плавится при  $430^\circ$  и возгоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. Охлаждая медленно сплавленную въ глиняномъ тиглѣ

сурьму, можно получить ее въ прекрасныхъ ромбоэдрическихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ мышьякомъ. При обыкновенной температурѣ сурьма не измѣняется на воздухѣ, но при накаливаніи она загорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары окиси сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Подобно фосфору и мышьяку сурьма прямо соединяется съ галогенами. Въ  $\text{HCl}$  кислотѣ она не растворяется; азотная кислота окисляетъ ее въ окись сурьмы.

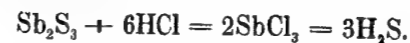
Водородистая сурьма  $\text{SbH}_3$  получается тѣми же способами, какъ водородистый мышьякъ, и представляетъ съ нимъ полное сходство; въ чистомъ состояніи она пока еще не получена, но только въ смѣси съ водородомъ. Безцвѣтный газъ характернаго запаха. Горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары окиси сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . При накаливаніи она разлагается на сурьму и водородъ. Въ растворѣ азотно-серебряной соли она осаждаетъ сурьмянистое серебро:



Въ приборѣ Марша (ср. стр. 130) водородистая сурьма даетъ металлическое зеркало и сурьмяныя пятна. Зеркало отличается отъ мышьяковистаго болѣе чернымъ цвѣтомъ, нерастворимостью въ растворѣ хлорноватистонатріевой соли ( $\text{NaClO}$ ) и тѣмъ, что при накаливаніи въ струѣ водорода трудно улетучивается.

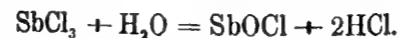
Соединенія сурьмы съ галогенами.

Хлористая сурьма  $\text{SbCl}_3$  получается дѣйствіемъ хлора на сурьму или на сѣрнистую сурьму  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (порошокъ сурьмы загорается въ хлорѣ); или же, что удобнѣе, растворяютъ окись сурьмы или сѣрнистую сурьму въ крѣпкой соляной кислотѣ:



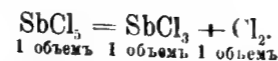
Растворъ выпариваютъ до суха и перегоняютъ остатокъ. Бѣзцвѣтная, кристаллическая мягкая масса (*Butyrum Antimonii*), плавится при  $73,2^\circ$  и кипитъ при  $223^\circ$ . Плотность пара ея = 114,1 ( $\text{H} = 1$ ), соответственно частичной формулѣ  $\text{SbCl}_3 = 228,2$ . Въ подкисленной соляной ви-

слотом водѣ, хлористая сурьма растворяется; дѣйствіемъ же избытка воды происходитъ разложеніе, растворъ мутится и выдѣляетъ бѣлый осадокъ, называемый *алмазовымъ порошкомъ*:



Составъ получаемого осадка измѣняющъ, что обуславливается количествомъ дѣйствующей воды; обыкновенно составъ его соответствуетъ формулѣ  $(\text{SbOCl})_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Чистая хлорокись  $\text{SbOCl}$  получается нагрѣваніемъ  $\text{SbCl}_3$  со спиртомъ въ видѣ кристаллическаго осадка; дѣйствіемъ воды она превращается въ болѣе основныя хлорокиси. Между тѣмъ какъ хлористые металлы при обыкновенной температурѣ не разлагаются водою—въ легкой разлагаемости хлористой сурьмы проявляется еще металлонднй характеръ сурьмы.

Пятихлористая сурьма  $\text{SbCl}_5$  образуется дѣйствіемъ избытка хлора на сурьму или на  $\text{SbCl}_3$ . Она представляетъ желтоватую жидкость, застывающую на холоду въ кристаллическую массу, которая плавится при  $-6^\circ$ . Она сильно дымится на воздухѣ и разлагается водою, образуя пиросурьмяную кислоту (ср. кислородныя соединенія сурьмы). При нагрѣваніи она возгоняется, разлагаясь подобно  $\text{PCl}_5$  (стр. 125) на  $\text{SbCl}_3$  и хлоръ:



Бромистая сурьма  $\text{SbBr}_3$ , бѣлое кристаллическое тѣло, плавится при  $94^\circ$  и кипитъ при  $270^\circ$ . Иодистая сурьма  $\text{SbI}_3$  краснаго цвѣта.

Къ группѣ азота, фосфора, мышьяка и сурьмы принадлежитъ также металлъ *висмутъ*, дающій вполне аналогичныя по составу соединенія, к. т.  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiI}_3$  и  $\text{BiOCl}$ ; однако металлическій характеръ уже значительно въ немъ преобладаетъ надъ металлонднымъ. Такъ, онъ не соединяется съ водородомъ, а окись висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , сходная по составу съ мышьяковистымъ ангидридомъ  $\text{As}_2\text{O}_3$ , имѣетъ вполне основныя свойства. Поэтому мы рассмотримъ висмутъ при другихъ металлахъ.

Ванадій	Ніобій	Танталъ
Vd = 51	Nb = 95	Ta = 182

Въ весьма близкой связи съ группою фосфора находятся три рѣдкихъ элемента: *ванадій* Vd = 51, *ніобій* Nb = 95 и *танталъ* Ta = 182 (срав. таблицу элементовъ сгруппированныхъ по ихъ атомнымъ вѣсамъ). Они образуютъ соединенія сходныя съ соединеніями элементовъ фосфорной группы, но обладаютъ болѣе металлическимъ характеромъ и не соединяются съ водородомъ. Съ другой стороны эти элементы представляютъ большую аналогію съ хромомъ, желѣзомъ и вольфрамомъ, которыми они часто сопровождаются въ самородныхъ соединеніяхъ.

Ванадій встрѣчается обыкновенно въ видѣ солей ванадіевой кислоты. Въ свободномъ состояніи онъ полученъ въ видѣ сѣроватаго порошка съ металлическимъ блескомъ и уд. вѣсомъ 5,5. Онъ плавится только трудно; при накаливаніи сгораетъ въ  $\text{Vd}_2\text{O}_5$ .

Треххлористый ванадій  $\text{VdCl}_3$  образуетъ красныя таблѣтки разлагающіяся на воздухѣ. Хлорокись ванадія  $\text{VdCl}_2\text{O}$ , получаемая дѣйствіемъ хлора на смѣсь окиси ванадія и угля, есть желто-красная жидкость, кипящая при  $120^\circ$ . Она дымится на воздухѣ и разлагается водою. Плотность пара ея = 86 ( $\text{VdOCl}_2 = 173,2$ ). Окись ванадія  $\text{Vd}_2\text{O}_5$ , при нагрѣваніи на воздухѣ окисляется въ ванадіевый ангидридъ  $\text{Vd}_2\text{O}_5$ , который съ основаніями даетъ соли ванадіевой  $\text{H}_3\text{VdO}_4$  и метаванадіевой  $\text{H}_2\text{VdO}_4$  кислотъ.

Всѣ эти соединенія аналогичны съ соединеніями элементовъ фосфорной группы. Но кромѣ ихъ, ванадій способенъ также образовывать соединенія другаго типа, сходныя съ соединеніями сѣры и хрома. Такими представляются:  $\text{VdCl}_2$ ,  $\text{VdCl}_4$ , краснобурая жидкость, кипящая при  $154^\circ$ , съ плотностью пара = 96,  $\text{VdOCl}_2$  и  $\text{VdO}_2$ .

Ніобій (Nb) и Танталъ (Ta) не получены еще въ свободномъ состояніи. Хлористыя соединенія ихъ  $\text{NbCl}_5$  и  $\text{TaCl}_5$  летучи и разлагаются водою. Ангидриды ніобіевый  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и танталовый  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  образуютъ съ основаніями соли соответствующихъ ніобіевой и танталовой кислотъ.

#### Сопоставленіе элементовъ группы азота.

Принадлежащіе къ этой группѣ элементы, азотъ, фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ представляютъ такую же постепенность въ измѣненіи ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ, какъ и элементы группы хлора и сѣры—постепенность, находящуюся въ тѣсной связи съ ихъ атомнымъ вѣсомъ. Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса веще-

ство уплотняется, летучесть и плавкость уменьшаются и проявляется все болѣе и болѣе металлическій характеръ:

	N	P	As	Sb
Атом. вѣса	14	31	75	122
Удѣл. вѣса	—	1,8 и 2,1	4,7 и 5,6	6,7
Темп. плав.	—	44°	краснокалийный жаръ	
Плот. пара	0,972	4,32	10,3	—

За исключеніемъ вполнѣ металлическаго висмута, они образуютъ съ тремя паями водорода газообразныя соединенія, съ постепенно ослабѣвающимъ щелочнымъ характеромъ. Амміакъ  $\text{NH}_3$  сильно щелоченъ и соединяется со всѣми кислотами образуя аммоніевныя соли (стр. 114); фосфористый водородъ  $\text{PH}_3$  только съ  $\text{HJ}$  и  $\text{HBr}$  даетъ солеобразныя соединенія (стр. 123), а  $\text{AsH}_3$  и  $\text{SbH}_3$  не имѣютъ болѣе основныхъ свойствъ. Существуютъ однако соединенія мышьяка и сурьмы (какъ и фосфора и азота) съ углеводородными группами ( $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), которыя вполнѣ аналогичны съ водородистыми соединеніями. Эти тѣла, в. т.  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ , разсматриваемыя въ органической химіи, имѣютъ основныя свойства и образуютъ съ кислотами соли, вполнѣ сходныя съ солями амміака. Соединенія элементовъ группы азота съ 3-мя паями галогеновъ летучи, а соединенія съ 5-ю паями галогеновъ мало постоянны и разлагаются при перегонкѣ. Металлическій характеръ послѣднихъ двухъ членовъ, мышьяка и сурьмы, проявляется преимущественно въ свободномъ состояніи и въ ихъ кислородныхъ соединеніяхъ.

## ГРУППА УГЛЕРОДА.

Къ этой группѣ принадлежатъ металлоиды углеродъ и кремній, а также металлъ олово.

### 1. У г л е р о д ъ.

C = 12.

Въ свободномъ состояніи углеродъ встрѣчается въ видѣ алмаза и графита. Онъ входитъ въ составъ всѣхъ органическихъ соединеній растительнаго и животнаго происхожденія и заключается преимущественно въ ископаемыхъ продуктахъ медленнаго гніенія растений: въ торфѣ, лигнитѣ, каменномъ углѣ и въ антрацитѣ. Въ соединеніи съ водородомъ онъ образуетъ минеральныя масла и смолы (горное масло, асфальтъ). Наконецъ, въ видѣ двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  онъ заключается въ воздухѣ и входитъ въ составъ весьма многихъ минераловъ и горныхъ породъ к. т. известняка, мрамора, доломита и проч.

Углеродъ образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій, которыя можно свести на слѣдующіе три главныхъ вида: алмазъ, графитъ и аморфный уголь. Во всѣхъ этихъ формахъ углеродъ представляется въ видѣ твердаго, нисколько нелетучаго и неплавкаго тѣла—что можетъ быть объяснено только предположеніемъ, что частицы угля состоятъ изъ значительнаго количества связанныхъ между собою атомовъ элементарнаго углерода; подобно тому какъ свободные сѣра и фосфоръ состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ (ср. стр. 120). Въ химическомъ отношеніи различныя видоизмѣненія угля весьма постоянны и не реагируютъ при обыкновенной температурѣ; старая они всѣ даютъ угольный ангидридъ.

1) Алмазъ, встрѣчаемый въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ въ Индіи Бразиліи и Южной Африкѣ въ наносномъ пескѣ, кристаллизуется въ формахъ правильной системы. Онъ обладаетъ сильнымъ блескомъ и лучепреломленіемъ и наибольшей твердостью. Онъ обыкновенно бываетъ безцвѣтенъ и вполнѣ прозраченъ, но иногда окрашенъ посторонними примѣсами. Удѣльный вѣсъ его = 3,55. Между полюсами сильной электрической батареи онъ размягчается и пре-

вращается въ графитовое видоизмѣненіе. Отъ дѣйствія смѣси хлорновато-каліевой соли и азотной кислоты онъ почти вовсе не измѣняется. При высокой температурѣ онъ сжигается въ кислородѣ, образуя угольный ангидридъ.

2) *Графитъ* характеризуется способностью давать, при окисленіи смѣсью хлорновато-каліевой соли и азотной кислоты, *графитовую кислоту* (Броди), а при дѣйствіи марганцово-каліевой соли — *меллитовую кислоту*. Самородный графитъ встрѣчается въ Россіи, превосходнаго качества, въ Алтайскихъ горахъ (алиберовскій графитъ) и въ Печорскомъ краѣ (сидоровскій графитъ). Онъ является или въ кристаллическомъ видѣ (въ шестигранныхъ пластинкахъ) или же въ видѣ аморфной, сплошной, мягкой массы сѣро-стального цвѣта и употребляется на изготовленіе карандашей. Удельный вѣсъ его = 2,25. Онъ хорошо проводитъ теплоту и электричество. Въ струѣ кислорода онъ сжигается при краснокалійномъ жарѣ, оставляя 2—5% золи. Для очищенія низкихъ сортовъ графита, мелкій порошокъ его, смѣшанный съ бертолетовой солью, нагреваютъ съ сѣрной кислотой, промываютъ массу и прокалываютъ (графитъ Броди).

Искусственнымъ образомъ графитъ получается, съ нѣсколькими другими свойствами, при сплавленіи древеснаго угля съ чугуномъ; растворившійся въ чугунѣ уголь, по охлажденіи, выдѣляется въ видѣ гексагональных чешуекъ.

3) *Аморфные угли* бываютъ самородные ископаемые или же получаютъ обжиганіемъ органическихъ веществъ. Дѣйствіемъ смѣси бертолетовой соли и дымящейся азотной кислоты, они превращаются уже на холоду въ бурныя, растворимыя въ водѣ перегнойныя вещества. Самый чистый аморфный уголь — *сажа* — добывается обжиганіемъ смолъ и углеводородовъ, богатыхъ углеродомъ, в. т. терпентиннаго масла. Такъ называемый *металлическій уголь*, отлагающійся въ газовыхъ ретортахъ, весьма твердъ, имѣетъ металлическій блескъ, хорошо проводитъ тепло и электричество и употребляется для составленія гальваническихъ элементовъ. *Коксъ*, добываемый прокаливаніемъ каменнаго угля, представляетъ спекшуюся твердую массу, которая проводитъ тепло и электричество. Онъ горитъ безъ пламени и даетъ сильный жаръ. *Древесный уголь* обладаетъ способностью поглощать многія красящія и пахучія вещества и употребляется какъ дезинфекціонное средство. Одинъ объемъ его поглощаетъ 90 объемовъ амміака, 55 объемовъ сѣроводорода и 9 объемовъ кислорода; при 100° и въ безвоздушномъ пространствѣ поглощенные имъ газы снова освобождаются. *Костяной и кровяной угли* въ высокой степени способны поглощать красящія вещества и поэтому употребляются въ лабораторіяхъ и техникахъ (на сахарныхъ заводахъ) для обезцвѣчиванія окрашенныхъ жидкостей.

Всѣ эти угли, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, содержатъ водородъ, азотъ и минеральныя соли, остающіяся при сжиганіи въ видѣ золи и почти вполне извлекаемыя изъ угля соляной кислотой.

*Ископаемые угли* — торфъ, бурый и каменный уголь, антрацитъ — суть продукты медленнаго истлѣванія растительной древесины,

которая, теряя при гніеніи водородъ и кислородъ, постепенно обогащается углеродомъ и уплотняется. Въ Россіи значительныя залежи антрацита встрѣчаются въ Донецкомъ бассейнѣ близъ Грушевской станицы.

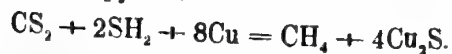
## Соединенія углерода съ водородомъ.

Углеродъ образуетъ съ водородомъ безчисленное множество соединений, въ составъ которыхъ могутъ входить всѣ другіе элементы. Эти соединенія углерода называли *органическими соединеніями*, такъ какъ они прежде исключительно добывались изъ организмовъ растений и животныхъ, и полагали, что они образуются подъ вліяніемъ другихъ силъ, чѣмъ такъ называемыя *минеральныя соединенія*. Нынѣ мы получаемъ углеродистыя соединенія искусственнымъ образомъ, изъ элементовъ, простыми реакціями синтеза; мы знаемъ, что они существенно различаются отъ минеральныхъ соединеній. Поэтому описаніе углеродистыхъ соединеній должно бы входить въ общую систему химическихъ тѣлъ. Однако многочисленность углеродистыхъ тѣлъ и своеобразность ихъ характера и по нынѣ побуждаютъ, въ виду практическихъ цѣлей, отдѣлять ихъ въ особый отдѣлъ — *органической химіи*. Въ противоположность тому химію всѣхъ другихъ тѣлъ называютъ *неорганической химіею*. Поэтому здѣсь мы рассмотримъ только простѣйшія соединенія углерода.

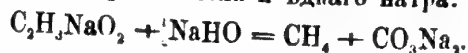
Прямое соединеніе углерода съ водородомъ происходитъ только подъ дѣйствіемъ электрической свѣтовой дуги, при чемъ образуется ацетиленъ ( $C_2H_2$ ). Всѣ другія углеводородистыя соединенія получаютъ косвеннымъ путемъ по разнымъ способамъ.

**Болотный газъ**  $CH_4$  или метанъ. Этотъ простѣйшій углеводородъ образуется при гніеніи органическихъ веществъ подъ водою (въ болотахъ) и выдѣляется во многихъ мѣстностяхъ изъ земли — такъ на берегахъ Каспійскаго моря въ окрестностяхъ Баку (святые огни). Въ каменноугольныхъ копяхъ въ смѣси съ воздухомъ онъ образуетъ взрывчатую смѣсь. Синтетическимъ путемъ онъ получается, между прочимъ, при пропусканіи смѣси па-

ровъ сѣроуглерода  $CS_2$  и сѣроводорода  $SH_2$ , чрезъ нака-  
ленные мѣдныя стружки:

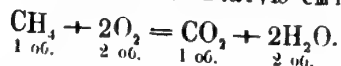


Для добыванія его въ лабораторіи, накалываютъ сухую  
смѣсь уксусно-натріевой соли и ѣдкаго натра:



Выдѣляющійся газъ собираютъ надъ водою.

Болотный газъ или метанъ есть безцвѣтный газъ, безъ  
запаха, который прежде считался постояннымъ (ср.  
стр. 21). Зажженный, онъ горитъ слабосвѣтящимся пламе-  
немъ. Съ двумя объемами кислорода (или съ 10 объема-  
ми воздуха) даетъ сильно взрывчатую смѣсь:



Плотность его 8 ( $H = 1$ ) или 0,534 (воздухъ = 1), со-  
отвѣтственно частичной формулѣ  $CH_4 = 16$ .

Частичная формула болотнаго газа и атомный вѣсъ  
углерода. Анализъ болотнаго газа показываетъ, что онъ состоитъ  
изъ 1 части по вѣсу водорода и 3 частей углерода; требуется  
опредѣлить сколько въ частицѣ болотнаго газа заключается водо-  
родныхъ атомовъ и каковъ будетъ настоящій атомный вѣсъ угле-  
рода. Если частица его составлена подобно частицѣ хлороводо-  
рода, то въ ней заключается 1 атомъ водорода, и атомный вѣсъ  
углерода будетъ 3; если же частица заключаетъ 2 атома водоро-  
да (какъ вода), то атомный вѣсъ углерода будетъ 6, и т. д. (ср.  
стр. 114):

$H = 1$	$H_2 = 2$	$H_3 = 3$	$H_4 = 4$
$C = 3$	$C = 6$	$C = 9$	$C = 12$
$CH = 4$	$CH_2 = 8$	$CH_3 = 12$	$CH_4 = 16$

Вопросъ рѣшается, какъ въ предыдущихъ случаяхъ, весьма про-  
сто, на основаніи закона Авогадро, плотностью газообразнаго бо-  
лотнаго газа. Плотность его относительно воздуха = 0,5, отнесен-  
ная же къ водороду она = 8; слѣдовательно, молекулярный вѣсъ  
его будетъ  $8 \times 2 = 16$ . Въ 16 частяхъ болотнаго газа заключа-  
ется 4 части (4 атома) водорода и 12 частей углерода; слѣдователь-  
но, атомный вѣсъ углерода (если допустить, что въ метанѣ за-  
ключается только одинъ атомъ углерода) будетъ 12:

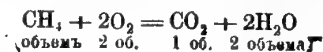
4 атома водорода . . . . .	$H_4 = 4$
1 атомъ углерода . . . . .	$C = 12$
1 частица болотнаго газа . . . . .	$CH_4 = 16$

Что дѣйствительно атомный вѣсъ углерода не меньше 12, дока-  
зывается тѣмъ, что ни одно изъ безчисленныхъ углеводистыхъ со-  
единеній не заключаетъ меньше 12 частей углерода въ молекулѣ  
(ср. стр. 59).

Изъ формулы  $CH_4$  слѣдуетъ, что въ одномъ объемѣ болотнаго  
газа заключается вдвое большій объемъ водорода:



Это легко доказать сожигая болотный газъ съ кислородомъ въ  
эвдиометрѣ (ср. стр. 79). 4 пая водорода образуютъ двѣ частицы  
воды, 1 пай углерода—1 частицу  $CO_2$ . Объемныя количества при  
сожиганіи метана въ кислородѣ поэтому выражаются уравненіемъ



Въ двухъ объемахъ водянаго пара заключается 2 объема водо-  
рода, слѣдовательно въ 1 об.  $CH_4$ —2 об. водорода. Результатъ  
эвдиометрическаго анализа подтверждаетъ эти выводы.

Водородистый этиль  $C_2H_6$  или этанъ, кромѣ многихъ  
другихъ способовъ, получается искусственнымъ путемъ,  
дѣйствіемъ водорода, въ состояніи выдѣленія, на хлори-  
стый этиль:  $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$ , или же дѣйстви-  
емъ металла натрія или калия на хлористый или іодистый  
метиль  $CH_3J$ :

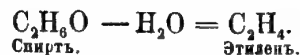


Безцвѣтный газъ, нерастворимый въ водѣ, горящій сла-  
босвѣтящимъ пламенемъ. Плотность его = 15 ( $H = 1$ )  
или = 1,036 (воздухъ = 1), соотвѣтственно частичной фор-  
мулѣ  $C_2H_6 = 30$ .

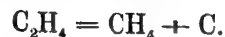
Кромѣ болотнаго газа и водородистаго этила существуетъ цѣлый  
рядъ углеводородовъ, составленныхъ по общей формулѣ  $C_nH_{2n+2}$   
съ постоянно возрастающимъ количествомъ углеродныхъ паевъ, въ  
которомъ каждый членъ отличается отъ предыдущаго и послѣду-  
ющаго на  $CH_2$ , в. т.  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ . Тѣла принадлежащія къ  
такому ряду называются *гомологами*. Кромѣ этого ряда углеводо-  
родовъ, называемаго *предѣльными*, по причинѣ неспособности чле-  
новъ его присоединять еще водородные пая, существуютъ еще дру-  
гіе ряды съ меньшимъ содержаніемъ водорода, обладающіе этой  
способностью и называемые поэтому *непредѣльными* или *ненасы-  
щенными* углеводородами. Первый непредѣльный рядъ составленъ  
по формулѣ  $C_nH_{2n}$ ; второй по формулѣ  $C_nH_{2n-2}$  и т. д. Члены  
этихъ рядовъ способны присоединять 2 или 4 пая водорода, пере-

ходя при этомъ въ тѣла предѣльнаго ряда  $C_nH_{2n+2}$ . Низшимъ членомъ ряда  $C_nH_{2n}$  представляется маслородный газъ  $C_2H_4$ .

Маслородный газъ  $C_2H_4$ , или этиленъ образуется при сухой перегонкѣ дерева, каменнаго угля и другихъ углеродистыхъ веществъ, и входитъ въ составъ свѣтильнаго газа. Искусственнымъ путемъ онъ получается изъ спирта, дѣйствіемъ сѣрной кислоты, которая отнимаетъ отъ спирта элементы воды:

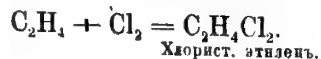


Этиленъ есть безцвѣтный газъ, съ слабымъ эфирнымъ запахомъ, сгущающійся при  $-110^\circ$  въ жидкость. Удѣльный вѣсъ его 14 ( $H=1$ ), или 0,978 (воздухъ  $=1$ ), соответственно молекулярной формулѣ  $C_2H_4=28$ . Онъ горитъ яркосвѣтящимъ пламенемъ, разлагаясь предварительно, подъ влияніемъ температуры горѣнія, на болотный газъ и уголь:



Болотный газъ стареетъ первый, и накаливаетъ частички угля до свѣченія; послѣднія затѣмъ стараются въ  $CO_2$ .

Съ кислородомъ или воздухомъ онъ даетъ взрывчатый смѣсь. Какъ тѣло непредѣльное, этиленъ способенъ присоединять два атома хлора, брома, водорода, переходя въ соединенія предѣльнаго ряда  $C_nH_{2n+2}$ .



Реакція взаимодѣйствія этилена съ хлоромъ и бромомъ весьма энергична; происходящія тѣла, хлористый этиленъ  $C_2H_4Cl_2$  и бромистый этиленъ  $C_2H_4Br_2$ , суть маслянистыя жидкости — отсюда и названіе маслороднаго газа.

Низшій членъ втораго непредѣльнаго ряда  $C_nH_{2n-2}$  есть ацетиленъ  $C_2H_2$ .

Ацетиленъ  $C_2H_2$  образуется, между прочимъ, при сухой перегонкѣ углеродистыхъ веществъ и заключается въ

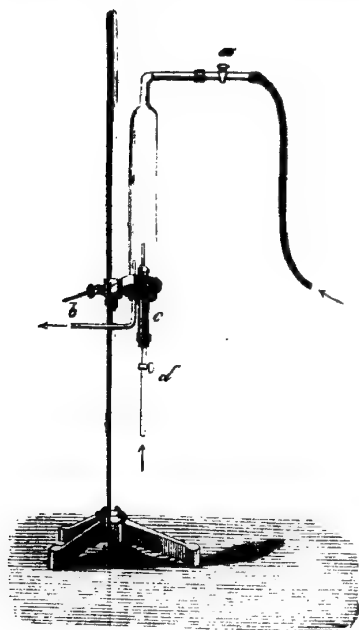
свѣтильномъ газѣ, придавая ему характерный запахъ. Онъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 13 ( $H=1$ ), соответственно формулѣ  $C_2H_2=26$ , и горитъ сильно коптящимъ пламенемъ. Ацетиленъ способенъ соединяться съ 2 и 4 атомами хлора, брома и водорода.

Разсмотрѣнные нами углеводороды, болотный газъ  $CH_4$ , этиленъ  $C_2H_4$  и ацетиленъ  $C_2H_2$  (вмѣстѣ съ водородомъ и окисью углерода  $CO$ ) составляютъ обыкновенный свѣтильный газъ, добываемый сухой перегонкой дерева и каменнаго угля. Свѣтящая способность пламени свѣтильнаго газа зависитъ отъ количества заключающихся въ немъ этилена, ацетилена и ихъ гомологовъ.

## ПРИРОДА ПЛАМЕНИ.

Мы уже знаемъ, что каждое химическое соединеніе происходящее въ газообразной средѣ и сопровождающееся выдѣленіемъ свѣта, называется горѣніемъ (стр. 34). При этомъ мы замѣчаемъ, что нѣкоторые тѣла, в. т. сѣра, фосфоръ, натрій, даютъ пламя: это суть такія тѣла, которыя при температурѣ горѣнія способны превращаться въ газы или пары. Углеродистыя соединенія: дерево, каменный уголь, сало, хотя сами нелетучи, горятъ пламенемъ, такъ какъ они предварительно дѣйствіемъ теплоты разлагаются и выдѣляютъ горючіе газы. Пламя поэтому есть ничто иное какъ накаленный горящій газъ, постоянно возобновляющійся. Далѣе мы видѣли, что горѣніе есть явленіе относительное: если водородъ горитъ въ кислородѣ и хлорѣ, то обратно кислородъ и хлоръ способны горѣть въ водородѣ (стр. 33). Свѣтильный газъ горитъ на воздухѣ, слѣдовательно, и воздухъ (его кислородъ) горитъ въ свѣтильномъ газѣ. Это весьма наглядно представляется въ слѣдующемъ опытѣ. Стекланный цилиндръ, оттянутый у верхняго конца въ болѣе узкую трубку, укрѣпленъ въ стativѣ (фиг. 51). Въ нижній открытый конецъ его, помощью пробки, вставлены двѣ трубки: болѣе широкая *c* и узкая загнутая *b*. Для произведенія опыта пропускаютъ черезъ цилиндрическую трубку свѣтильный газъ, и зажигаютъ газъ, выдѣляющійся изъ нижняго отверстія трубки *c*. Тогда въ трубку *c*, вставляютъ

болѣе узкую трубку *d*, черезъ которую проводится воздухъ или кислородъ. Загорѣвшись пламенемъ свѣтильнаго газа, кислородъ продолжаетъ горѣть внутри цилиндра; продукты горѣнія отводятся токомъ газа черезъ трубку *b*.



Фиг. 51.

Бѣзсвѣтное пламя можно сдѣлать яркимъ вводя въ него частицы твердыхъ тѣлъ. Такъ напр. водородъ, пропущенный черезъ жидкую хлорокись хрома  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  и насыщенный слѣдовательно парами ея, горитъ яркимъ пламенемъ, потому что хлорокись хрома, дѣйствіемъ кислорода воздуха, превращается въ твердую нелетучую окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , частицы которой накаливаются пламенемъ.

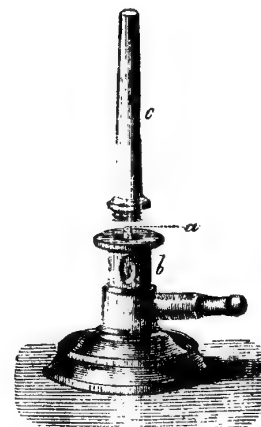
Подобнымъ образомъ объясняется различная свѣтящая способность углеводородовъ и другихъ углеродистыхъ соединений. Болотный газъ  $\text{CH}_4$  даетъ блѣдное пламя, такъ какъ онъ прямо сгораетъ въ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Маслородный же газъ  $\text{C}_2\text{H}_2$  при температурѣ горѣнія предвѣтельно разлагается на  $\text{CH}_4$  и уголь, который накаливаясь дѣлаетъ пламя свѣтящимъ.

Разсмотримъ пламя обыкновенной стеариновой свѣчи. Когда мы приближаемъ къ свѣтильнѣ горящее тѣло, то стеаринъ плавится, всасывается волокнами свѣтильни, и, подвергаясь сухой перегонкѣ, превращается въ летучіе углеводороды, которые сгорая съ кислородомъ воздуха образуютъ пламя. Въ такомъ пламени можно различить три различныхъ конуса. Во внутреннемъ темномъ конусѣ *a* (фиг. 52) имѣются неизмѣнные газы. Если въ него ввести нижнимъ концомъ тонкую стеклянную трубочку, то газы поднимаются въ трубочкѣ и могутъ быть зажжены у верхняго конца ея. Въ среднемъ свѣтящемъ конусѣ *f, e, g* происходитъ частное сгораніе газовъ. Маслородный газъ здѣсь распадается на болотный газъ  $\text{CH}_4$  и уголь; первый вполне сгораетъ, а частички угля (для сгоранія которыхъ недостаетъ кислорода) накаливаются до свѣченія. Въ присутствіи частичекъ угля въ свѣтящемъ конусѣ легко можно убѣдиться, вводя въ эту часть пламени холодный предметъ; частички угля осаждаются на немъ въ видѣ копоти. Наконецъ въ наружномъ, весьма блѣдномъ конусѣ пламени *b, c, d*, окруженномъ воздухомъ, частички углерода вполне сгораютъ въ угольный ангидридъ.



Фиг. 52.

Совершенно подобное строеніе имѣетъ пламя свѣтильнаго газа. Вводя въ свѣтящее пламя избытокъ воздуха или кислорода, въ количествѣ требуемомъ для сжиганія всего углевода, мы можемъ превратить яркое пламя въ несвѣтящее, обладающее гораздо высшей температурою. На этомъ основано устройство газовой горѣлки Бунзена, употребляемой въ лабораторіяхъ для нагреванія. Газъ, выходящій изъ тонкаго отверстія *a* (фиг. 53),



Фиг. 53.

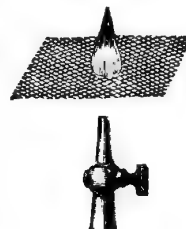
смишивается въ привинченной трубкѣ съ воздухомъ, входящимъ въ нее черезъ боковыя отверстія *b*. Тогда получается блѣдное, но сильно грѣющее пламя; оно служитъ для прокаливанія и сплавленія тѣлъ. Закрывая отверстія *b*, мы приостанавливаемъ притокъ воздуха и получаемъ свѣтящее, коптящее пламя. Блѣдное пламя, заключаая избытокъ кислорода дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ и называется *окислительнымъ пламенемъ*. Въ немъ весьма удобно производить реакціи окисленія; такъ, желѣзная или мѣдная проволока, введенная въ такое пламя, ржавѣетъ. Свѣтящее же пламя бунзеновской горѣлки, заключаая въ себѣ частички накаленного угля, дѣйствуетъ раскисляющимъ образомъ—*восстановительное пламя*—потому что накаленный уголь отнимаетъ отъ многихъ окисловъ кислородъ.

Хотя въ большинствѣ случаевъ свѣтящая способность пламени зависитъ отъ присутствія въ немъ твердыхъ частицъ, однако известны нѣкоторые случаи; гдѣ этого не бываетъ; такъ мышьякъ и сурьма горятъ въ хлорѣ яркимъ пламенемъ, хотя продукты горѣнія  $AsCl_3$  и  $SbCl_3$  летучи. Далѣе новыя изслѣдованія показали, что плотность горящаго газа вліяетъ на яркость и температуру пламени; такъ, сильно сжатый водородъ горитъ яркимъ пламенемъ (Франкландъ). Эти факты нѣсколько ограничиваютъ значеніе вышеизложенныхъ причинъ яркости пламени.

Мы видѣли, что свѣтящее углеводородное пламя можно обезсвѣтить, впуская въ пламя кислородъ или избытокъ воздуха. Того же самаго достигаютъ, примѣшивая и безразличные газы, к. т. азотъ или двуокись углерода. Черезъ это температура пламени понижается, такъ что разложенія углеводородовъ (этилена) на свободный уголь не происходитъ; кромѣ того внѣшній воздухъ легче проникаетъ въ разбавленное газами пламя и причиняетъ полное сгараніе. Обезсвѣщенное пламя снова можно сдѣлать свѣтящимъ, если газовую смѣсь предварительно нагрѣть до температуры разложенія углеводородовъ.

Каждое тѣло или газъ воспламеняется только при опредѣленной наименьшей температурѣ. Охлаждая пламя (вводя напр. въ небольшое пламя металлическое тѣло, хорошо проводящее тепло) можно потушить его. Если надъ отверстіемъ газовой горѣлки, изъ которой вытекаетъ газъ, будемъ держать металлическую сѣтку и зажжемъ газъ надъ сѣткой (фигура 54), то сѣтка настолько охлаждаетъ пламя, что оно не способно передаваться газу подъ сѣткою. Поднимая сѣтку, мы можемъ вполнѣ снимать и ту-

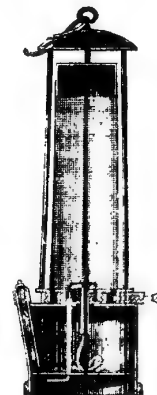
шить пламя. На этомъ свойствѣ металлической сѣтки основано устройство *предохранительной лампы Деви*, употребляемой въ ваменно-угольныхъ копяхъ, гдѣ часто образуются взрывчатые газовыя смѣси (фигура 55 и 56). Обыкновенная масляная лампа окружена цилиндромъ изъ металлической сѣтки. Если такую лампу ввести во взрывчатый или горючій газъ (напр. въ колоколь, наполненный парами эфира), то газъ, проникающій въ цилиндръ, сгараетъ внутри его, однако пламя не передается наружу сѣтки.



Фиг. 54.



Фиг. 55.



Фиг. 56.

### Соединенія углерода съ галоидами.

Углеродъ прямо не способенъ реагировать съ галоидами; соединенія ихъ получаются только дѣйствіемъ галоидовъ на углеводороды. Мы видѣли, что хлоръ способенъ замѣщать водородъ въ водѣ, въ сѣрнистомъ водородѣ  $SH_2$ , въ амміакѣ, въ водородистомъ фосфорѣ  $PH_3$  и т. д. Подобнымъ образомъ хлоръ и бромъ дѣйствуютъ и на углеводороды, замѣшая въ нихъ водородъ пай за паемъ:



Процессъ этотъ называютъ *замѣщеніемъ* или *металлещіемъ*.

Такимъ способомъ получаютъ изъ болотнаго газа  $\text{CH}_4$  продукты:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  — хлороформъ, и  $\text{CCl}_4$  — четырех-хлористый углеродъ. Последний представляетъ безцвѣтную эфирную жидкость, кипящую при  $77^\circ$ . Плотность пара 77 ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{CCl}_4 = 153,6$ . Дѣйствіемъ воды эти хлоропродукты не разлагаются.

Тѣло  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , получаемое изъ углеводорода этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , представляетъ твердую массу, которая плавится и кипитъ при  $182^\circ$ , разлагаясь на  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{Cl}_2$ .

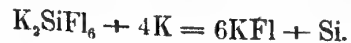
Четырех-охлоренный этиленъ.  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  есть жидкость кипящая при  $122^\circ$ .

Бромъ и іодъ даютъ аналогичные продукты замѣщенія, которые подробно разсматриваются въ органической химіи.

## 2. Кремній.

$\text{Si} = 28$ .

Кремній (Silicium) послѣ кислорода есть самый распространенный на землѣ элементъ. Въ видѣ кремневаго ангидрида ( $\text{SiO}_2$ ) онъ входитъ въ составъ многихъ минераловъ (сплыватовъ) и почти всѣхъ горныхъ породъ. Въ свободномъ состояніи онъ получается черезъ разложение фтористаго кремнія  $\text{SiF}_4$  или кремнефтористаго калия  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  металлическимъ натріемъ или калиемъ:



Выщелачивая сплавленную массу водою, получаютъ кремній въ видѣ бурого, аморфнаго порошка. Накаленный на воздухѣ, онъ сгораетъ яркимъ свѣтомъ въ кремневый ангидридъ  $\text{SiO}_2$ .

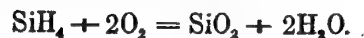
Другое, кристаллическое видоизмѣненіе кремнія полу-

чаютъ, если въ смѣси  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и натрія прибавить еще цинку; тогда выдѣлившійся кремній растворяется въ сплавленномъ цинкѣ и, при охлажденіи, выдѣляется въ кристаллахъ правильной системы, изоморфныхъ съ алмазомъ. Эти кристаллы имѣютъ сѣростальной цвѣтъ и металлическій блескъ; уд. вѣсъ ихъ  $= 2,49$ . Они плавятся при температурѣ плавленія стали. Кристаллическій кремній весьма постояненъ; не окисляется при накаливаніи въ кислородѣ и не измѣняется азотной кислотой и селитрою. Въ кипящемъ растворѣ ѣдкаго кали онъ растворяется, выдѣляя водородъ и образуя соль кремневой кислоты:



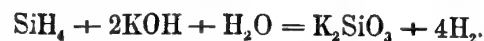
При сплавленіи съ углекалиевой солью кремній выдѣляетъ углеродъ.

Водородистый кремній  $\text{SiH}_4$ , аналогъ болотнаго газа  $\text{CH}_4$ , получается, подобно водородистому мышьяку, дѣйствіемъ соляной кислоты на сплавъ кремнія съ магніемъ. Выдѣляющійся газъ, содержащій примѣсъ водорода, имѣетъ непріятный запахъ, воспламеняется на воздухѣ и сгораетъ въ кремневый ангидридъ и воду:



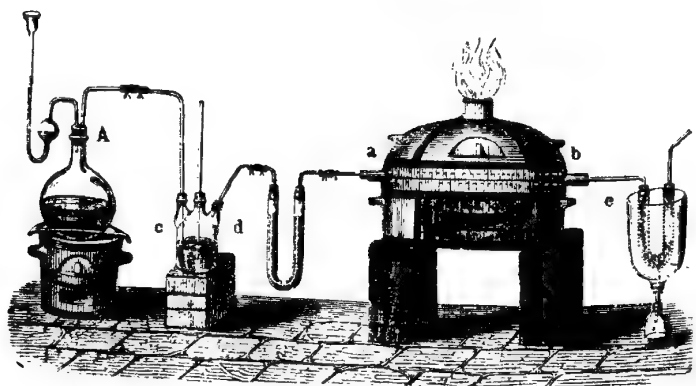
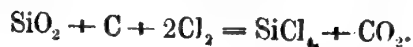
Чистый водородистый кремній, не содержащій водорода, получаютъ, накаливая этиловое производное кремневой кислоты  $\text{SiH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$  разсматриваемое въ органической химіи. Такой чистый водородистый кремній, при обыкновенномъ давленіи, не воспламеняется на воздухѣ; при меньшемъ же давленіи и въ смѣси съ водородомъ онъ загорается на воздухѣ. При  $-5^\circ$  онъ сгущается давленіемъ 70 атмосферъ въ безцвѣтную жидкость.

Дѣйствіемъ раствора ѣдкаго кали водородистый кремній разлагается по уравненію:



При накаливаніи онъ распадается (подобно какъ  $\text{AsH}_3$ ) на кремній и водородъ. Смѣшанный съ хлоромъ, онъ воспламеняется, образуя вѣроятно подобные продукты замѣщенія хлоромъ, какъ болотный газъ.

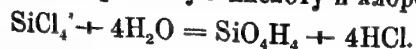
Четыреххлористый кремний  $\text{SiCl}_4$  получают дѣйствуя хлоромъ на кремній, или же пропуская хлоръ черезъ накалившую до красна смѣсь кремневого ангидрида съ углемъ (фиг. 57):



Фиг. 57.

Смѣсь находится въ трубкѣ *ab*, накаливаемой до краснаго каленія. Хлоръ выдѣляемый въ колбѣ *A*, высушивается въ стеклянѣ *c* и трубкѣ *d*; приемникъ *e* охлажденъ льдомъ.

Перегоняющаяся жидкость безцвѣтна и кипитъ при  $57^\circ$ ; уд. вѣсъ ея = 1,52. Она дымится на воздухѣ, разлагаясь водою на кремневую кислоту и хлороводородъ:



Хлористый кремній можетъ служить для установленія атомнаго вѣса кремнія. Анализъ его показываетъ, что на 35,4 частей хлора въ немъ заключается 7 частей кремнія. Полная аналогія кремневыхъ соединений съ углеродистыми и хлористаго кремнія съ четыреххлористымъ углеродомъ заставляетъ придавать ему формулу  $\text{SiCl}_4$ ; тогда атомный вѣсъ кремнія будетъ  $4 \times 7 = 28$ :

$$\begin{array}{l} \text{Si} = 28 \\ \text{Cl}_4 = 141,6 = (4 \times 35,4) \\ \hline \text{SiCl}_4 = 169,6 \end{array}$$

Это и доказывается плотностью пара хлористаго кремнія. Она найдена равной 84,8 ( $\text{H} = 1$ ); следовательно, частичный вѣсъ

хлористаго кремнія будетъ  $84,8 \times 2 = 169,6$ ; а такъ какъ по анализу въ немъ найдено 141,6 частей хлора и 28 ч. кремнія, то атомный вѣсъ кремнія = 28.

Бромистый кремній  $\text{SiBr}_4$  и йодистый кремній  $\text{SiI}_4$  получаютъ аналогичными способами, какъ и хлористый кремній. Первый представляетъ жидкость, уд. вѣса 2,8, которая затвердѣваетъ при  $-12^\circ$  и кипитъ при  $153^\circ$ . Йодистый кремній образуетъ безцвѣтные октаэдры, плавится при  $120^\circ$  и кипитъ при  $290^\circ$ . Водою оба соединенія разлагаются подобно хлористому кремнію.

Кремне-хлороформъ  $\text{SiHCl}_3$ , соответствующій хлороформу  $\text{CHCl}_3$ , получается при дѣйствіи пятихлористой сурьмы  $\text{SbCl}_5$  на водородистый кремній:



Если пропускать сухой хлороводородъ черезъ накаленный кремній, то получается смѣсь  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiHCl}_3$  которую можно раздѣлить дробною перегонкою. Кремнехлороформъ есть жидкость, кипящая при  $36^\circ$ , удѣльнаго вѣса 1,6. Она дымится на воздухѣ, воспламеняется при нагреваніи и разлагается водою на кремневую кислоту и хлороводородъ. подобнымъ образомъ содержатся кремне-йодоформъ  $\text{SiHJ}_3$  и кремне-бромформъ  $\text{SiHBr}_3$ . Существуетъ также соединеніе  $\text{Si}_2\text{J}_6$ , соответствующее  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ; изъ него мы видимъ, что кремній подобно углероду способенъ образовывать частицы съ двумя паями кремнія.

Фтористый кремній  $\text{SiF}_4$  образуется при дѣйствіи фтористаго водорода на кремнеземъ  $\text{SiO}_2$ :

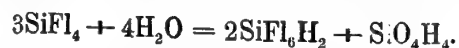


Для приготовленія его обыкновенно берутъ смѣсь фтористаго кальція и толченаго стекла, и обливаютъ ее сѣрной кислотой. Дѣйствіемъ сѣрной кислоты на фтористый кальцій выдѣляется  $\text{HF}$  (стр. 42), который затѣмъ дѣйствуетъ на кремнеземъ стекла по вышеуказанному уравненію; газъ собираютъ надъ ртутью.

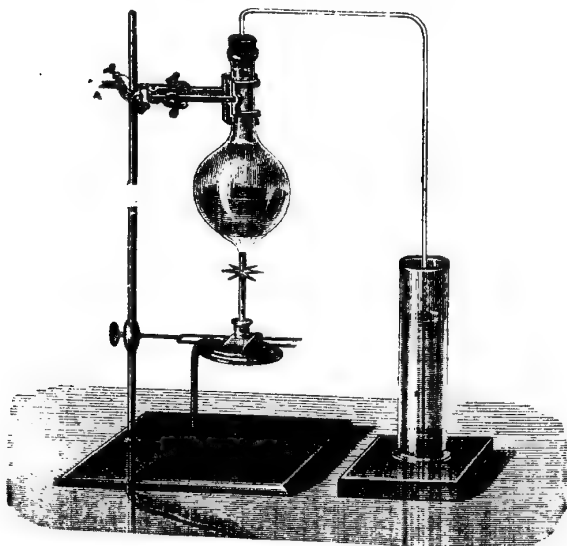
Фтористый кремній есть газъ весьма остраго запаха, сильно дымящійся на воздухѣ. Плотность его = 3,57 (воздухъ = 1) или 52 ( $\text{H} = 1$ ), соответственно частичной формулѣ  $\text{SiF}_4$ , = 104.

Весьма характерно его содержаніе въ водѣ; онъ разла-

гается ею, образуя кремне-фтороводородъ  $\text{SiF}_6\text{H}_2$  и кремневую кислоту:



Для получения кремне-фтороводорода, кремне-фтористый газъ, получаемый вышеуказаннымъ способомъ, пропускаютъ чрезъ газоотводную трубку въ воду (фиг. 58).



Фиг. 58.

Такъ какъ выделяющаяся въ водѣ студенистая кремневая кислота можетъ засорить трубку, то, для избѣжанія этого, нижній конецъ ея погружаютъ въ слой ртути. Полученную студенистую кремневую кислоту отцѣживаютъ отъ воднаго раствора кремне-фтористаго водорода.

Кремнефтористый водородъ  $\text{SiF}_6\text{H}_2$  или  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{FH}$  извѣстенъ только въ водномъ растворѣ. Водный растворъ имѣетъ сильно кислую реакцію, дымитъ на воздухѣ и разлагается при сильномъ сгущеніи на  $\text{SiF}_4$  и  $2\text{HF}$ . По химическому характеру кремнефтористый водородъ есть кислота, образующая съ окислами металловъ соли, въ

которыхъ 2 пая водорода замѣщены металлами; изъ этихъ солей калиевая и бариевая соли отличаются нерастворимостью въ водѣ.

Третій извѣстный членъ углеродной группы, олово, стоитъ къ кремнію и углероду въ такомъ же отношеніи, какъ сурьма къ элементамъ группы фосфора:

N = 14	P = 41	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Элементъ углеродной группы, соотвѣтствующій мышьяку азотной группы—неизвѣстенъ (срав. таблицу элементовъ, сгруппированныхъ по ихъ атомному вѣсу). Этимъ объясняется рѣзкій переходъ отъ кремнія къ олову. Подобно сурьмѣ, но еще въ высшей степени, олово проявляетъ уже металлическій характеръ и составляетъ переходъ къ настоящимъ металламъ. По физическимъ свойствамъ олово настоящій металлъ; съ водородомъ оно не соединяется. Не смотря на то, во всѣхъ почти его соединеніяхъ проявляется явная аналогія съ кремніемъ и углеродомъ.

### 3. О л о в о.

Sn = 118.

Олово (Stannum) встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ двуокиси или оловяннаго ангидрида  $\text{SnO}_2$  (оловянный камень). Для добыванія изъ него олова (по общему способу получения металловъ изъ окисловъ) его накалываютъ съ углемъ:

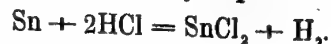


Получаемое такимъ образомъ олово содержитъ, въ видѣ примѣсей, желѣзо и нѣкоторые другіе металлы. Для очищенія его сплавляютъ при низкой температурѣ, при чемъ чистое олово стекаетъ. Олово добываемое на Индѣйскихъ островахъ почти совершенно чисто, англійское же олово содержитъ слѣды мышьяка и мѣди.

Олово есть бѣлый, довольно мягкій металлъ съ серебрянымъ блескомъ; уд. вѣсъ его = 7,3. Оно имѣетъ при-

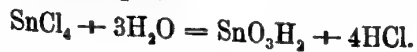
сталлическое сложение; при сгибании оловянных прутьев слышен особый звук, происходящий от взаимного трения кристаллических частичек. Оно весьма мягко и тягуче, и легко плочится в тонкие листы (*листовое олово* или *станниол*). При 200° олово дѣлается хрупкимъ и тогда легко измельчается. Оно плавится при 228° и перегоняется при бѣловальномъ жарѣ; накалившееся на воздухѣ оно стареетъ весьма яркимъ бѣлымъ свѣтомъ, образуя двуокись олова  $\text{SnO}_2$ . При обыкновенной температурѣ олово не окисляется и вообще весьма постоянно, вслѣдствіе чего употребляется для лужения мѣдныхъ и желѣзныхъ котловъ.

Въ горячей соляной кислотѣ олово растворяется, выделяя водородъ и образуя двухлористое олово  $\text{SnCl}_2$ ,

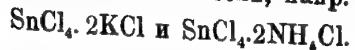


Крѣпкой азотной кислотой окисляется въ оловянную кислоту. Съ галоидами прямо соединяется.

Четырехлористое олово  $\text{SnCl}_4$  образуется дѣйствіемъ хлора на нагрѣтое олово. Безцвѣтная жидкость, съ удѣломъ 2,27, дымящаяся на воздухѣ; кипитъ при 115°. Плотность пара его = 130 ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно формулѣ  $\text{SnCl}_4 = 260$ . Съ небольшимъ количествомъ воды образуетъ кристаллическое соединеніе  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , которое въ избыткѣ воды легко растворяется, а при кипяченіи раствора разлагается на мета-оловянную кислоту ( $\text{SnO}_3\text{H}_2$ ) и хлороводородъ:



Четырехлористое олово имѣетъ солеобразный характеръ, и содержится подобно хлористымъ металламъ; оно соединяется съ хлористыми щелочными металлами, образуя такъ называемыя двойныя соли, напр:



Послѣднее соединеніе употребляется въ ситцепечатаніи подъ названіемъ *Pinksalt* a.

Бромистое олово  $\text{SnBr}_4$  образуетъ бѣлую кристаллическую массу. Йодистое олово  $\text{SnI}_4$ , получаемое нагрѣваніемъ олова съ

йодомъ при 40°, кристаллизуется въ оранжевокрасныхъ октаэдрахъ, плавится при 146° и кипитъ при 295°.

Фтористое олово  $\text{SnF}_4$ , неизвѣстное въ свободномъ состояніи образуетъ съ фтористыми металлами двойныя соединенія, к. т.  $\text{SnF}_4 \cdot \text{K}_2$ , сходныя съ кремнефтористыми солями ( $\text{SiF}_4 \cdot \text{K}_2$ ).

Двухлористое олово  $\text{SnCl}_2$  получается раствореніемъ олова въ крѣпкой соляной кислотѣ. При испареніи раствора оно кристаллизуется съ двумя частицами кристаллизационной воды  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , которыя оно теряетъ при 100°. Оно употребляется въ красильномъ искусствѣ какъ протрава, подъ названіемъ *оловянной соли*. Безводное хлористое олово плавится при 250° и перегоняется при красно-кальномъ жарѣ. Плотность паровъ = 189 ( $\text{H} = 1$ ), что соотвѣтствуетъ молекулярной формулѣ  $\text{Sn}_2\text{Cl}_4 = 378$ . Съ хлористыми металлами хлористое олово образуетъ двойныя соли, к. т.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_4\text{Cl})$ .

Избыткомъ воды двухлористое олово частью разлагается. Растворъ дѣйствуетъ сильно раскисляющимъ образомъ, поглощаетъ кислородъ воздуха и мутится, выделяя хлорокись олова  $\text{SnCl}_2\text{O}$ . Съ хлоромъ  $\text{SnCl}_2$  соединяется въ  $\text{SnCl}_4$ .

Въ предъидущемъ мы рассмотрѣли четыре группы элементовъ, обнимающія всѣ такъ называемыя металлоиды (за исключеніемъ бора). Въ каждой группѣ послѣдніе элементы, съ наибольшимъ атомнымъ вѣсомъ, проявляютъ уже металлическій характеръ, особенно въ свободномъ состояніи. Это ясно обнаруживается надъ оловомъ и надъ сурьмою и мышьякомъ; теллуръ и селень въ кристаллическомъ видопзмѣненіи имѣютъ явно металлическій видъ; наконецъ и іодъ проявляетъ металлическій блескъ. Соразмѣрно съ проявленіемъ металличности ослабляется сродство въ водороду; водородныя соединенія іода, теллура, сурьмы и мышьяка весьма непрочны и легко разлагаются, а олово, подобно почти всѣмъ металламъ, не способно соединяться съ водородомъ.

Замѣчательное соотношеніе между атомными вѣсами элементовъ этихъ четырехъ группъ, которымъ вмѣстѣ съ тѣмъ опредѣляется ихъ характеръ, выражается въ слѣдующей таблицѣ:

C = 12	N = 14	O = 16	Fl = 19
Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
—	As = 75	Se = 79	Br = 80
Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127.

Отношения эти подробности будутъ разсматриваемы при періодической системѣ элементовъ.

### Атомы и Молекулы.

При изученіи водородистыхъ соединений элементовъ четырехъ группъ нами были установлены слѣдующія формулы:

CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FIH
SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	ClH
—	AsH <sub>3</sub>	SeH <sub>2</sub>	BrH
—	SbH <sub>3</sub>	TeH <sub>2</sub>	JH.

Такъ какъ эти формулы имѣютъ коренное значеніе и служатъ для дальнѣйшихъ важныхъ выводовъ, то мы приведемъ здѣсь въ совокупности тѣ данныя и соображенія, на основаніи которыхъ онѣ были выведены.

Фактъ соединенія элементовъ по постояннымъ многократнымъ отношеніямъ, обнаруженный анализомъ и синтезомъ химическихъ соединений, объясняется проще всего предложеніемъ о существованіи элементарныхъ атомовъ и о способности ихъ соединяться между собою въ большемъ или меньшемъ количествѣ (стр. 45—48). Существованіе изомеровъ и аллотропическихъ модификацій можетъ быть объяснено только атомистическимъ сложениемъ вещества (стр. 68). Для опредѣленія же числа атомовъ въ сложномъ соединеніи, а слѣдовательно, и относительнаго атомнаго вѣса элементовъ, эти факты не представляютъ положительныхъ основаній. Вопросъ можетъ быть рѣшенъ только другими фактическими данными; между ними прежде всего выступаютъ удѣльные вѣса газовъ и паровъ, и объемныя отношенія, по которымъ они химически взаимодействуютъ.

Физическія и химическія свойства газообразныхъ тѣлъ

неизбѣжно приводятъ къ заключенію, что газы и пары состоятъ изъ маленькихъ частичекъ, называемыхъ молекулами, отдѣленныхъ другъ отъ друга равными для всѣхъ газовъ разстояніями, и что, слѣдовательно, въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое количество молекулъ. Молекулы поэтому суть наименьшія частицы или количества, существующія въ газахъ въ свободномъ состояніи. Ихъ относительныя количества поэтому прямо выражаются удѣльными вѣсами газовъ (см. стр. 58). Молекулы сложныхъ тѣлъ состоятъ изъ атомовъ, слѣдовательно, атомные вѣса элементовъ могутъ быть выведены изъ молекулярныхъ вѣсовъ. Атомный вѣсъ будетъ наименьшее количество элемента, входящее въ составъ молекулы какого либо соединенія. Хотя атомные вѣса выше разсматриваемыхъ элементовъ выведены только изъ небольшого числа соединений, однако всѣ дальнѣйшія изслѣдованія показали, что ни въ одной частицѣ эти элементы не заключаются въ меньшемъ количествѣ. Такъ, кислорода заключается во всѣхъ частицахъ не меньше 16 частей, азота не меньше 14 частей, углерода не меньше 12 ч.,—если наименьшее количество водорода въ соединеніяхъ, т. е. одинъ атомъ его, принять за единицу.

Сравнивая удѣльные вѣса или плотности элементовъ въ газообразномъ состояніи съ удѣльными вѣсами происходящихъ изъ нихъ сложныхъ тѣлъ, мы далѣе выводили (стр. 56),—на основаніи положенія, что въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ,—что газообразныя частицы (молекулы) элементовъ состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ. Такъ водородъ, галогиды, кислородъ и азотъ заключаютъ въ частицѣ два атома, сѣра при 500° шесть атомовъ, а фосфоръ и мышьякъ четыре атома:



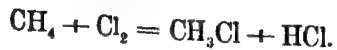
Молекулярныя количества всѣхъ тѣлъ въ газообразномъ состояніи наполняютъ равные объемы. Если плотности отнести къ водороду, принятому за единицу ( $H=1$ ), то молекулярные вѣса вдвое больше плотностей; наоборотъ плотности равняются половинѣ молекулярныхъ вѣсовъ.

Въ подтвержденіе того, что элементы въ свободномъ

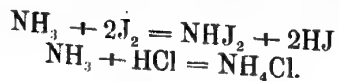
состояніи состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, служатъ аллотропическія видоизмѣненія ихъ (стр. 68). Между газообразными элементами намъ извѣстна аллотропія только для кислорода и сѣры; свободный кислородъ состоитъ изъ двухъ атомовъ ( $O_2$ ), а озонъ изъ трехъ атомовъ ( $O_3$ ). Сѣра при  $1000^\circ$  состоитъ изъ 2 атомовъ ( $S_2$ ), а при  $500^\circ$  изъ шести атомовъ ( $S_6$ ) (стр. 88). Для твердыхъ элементовъ (к. т. для фосфора, мышьяка, углерода), аллотропія представляетъ весьма частое явленіе. Хотя мы не имѣемъ пока точныхъ средствъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса твердыхъ тѣлъ, однако содержаніе сѣры, уплотняющейся при низкихъ температурахъ, и нѣкоторыя другія отношенія, съ большей вѣроятностью указываютъ, что молекулы твердыхъ элементовъ, образующихъ нѣсколько видоизмѣненій, состоятъ изъ большаго числа атомовъ.

Сложный составъ элементовъ далѣе подтверждается болѣе энергичнымъ дѣйствіемъ элементовъ въ состояніи ихъ выдѣленія (стр. 57) и нѣкоторыми другими явленіями, на которые мы укажемъ въ послѣдствіи.

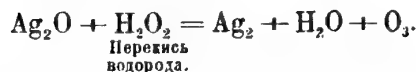
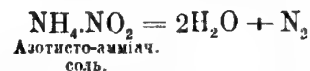
Опредѣленіе плотности пара есть самое простое средство для установленія молекулярной формулы, но мы имѣемъ еще другой, чисто химическій и даже болѣе общій способъ для достиженія этой цѣли. Такъ какъ молекулы суть наименьшія количества, существующія въ свободномъ состояніи, то весьма вѣроятно, что эти количества также будутъ проявляться при химическихъ реакціяхъ. Дѣйствительно, изученіемъ химическихъ реакцій выводятся тѣже самыя формулы. Такъ, напримѣръ, дѣйствуя хлоромъ на болотный газъ, мы получаемъ тѣло  $CH_3Cl$ , изъ чего слѣдуетъ, что въ болотномъ газѣ должны заключаться четыре атома водорода:



Изъ маслороднаго газа  $C_2H_4$ , получается тѣло  $C_2H_5Cl$ ; поэтому составъ его не можетъ выражаться болѣе простою формулою  $CH_2$ . Амміакъ, при дѣйствіи іода, образуетъ тѣло  $NHJ_2$ ; съ хлороводородомъ онъ даетъ нашатырь  $NH_4Cl$ :



Обѣ реакціи объясняются легко, если амміаку придать формулу  $NH_3$  съ тремя аяами водорода. Этимъ же путемъ выводится сложность химическихъ элементовъ; при всѣхъ хорошо изученныхъ реакціяхъ водородъ, галоиды, кислородъ, азотъ и др. вступаютъ во взаимодѣйствіе, или же выдѣляются, въ количествѣ не меньше двухъ атомовъ, какъ показываютъ слѣдующія уравненія:

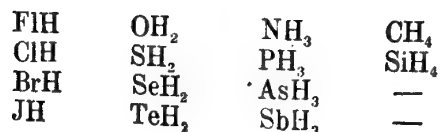


Этотъ способъ опредѣленія величины частицъ болѣе общій, чѣмъ первый, основанный на плотности паровъ, такъ какъ онъ примѣняется также къ тѣламъ твердымъ и жидкимъ, не способнымъ превращаться въ паръ. Такъ напр., перекись водорода выражается простѣйшей формулою  $HO$ . Однако способъ образованія ея и ея реакціи (см. стр. 84) показываютъ, что частица ея выражается формулою  $H_2O_2$ .

Такимъ образомъ химическія реакціи, какъ и плотности паровъ, приводятъ къ тѣмъ же заключеніямъ, относительно существованія и величины атомовъ и молекулъ. Употребляемая въ химіи атомно-молекулярная формулы суть только выраженія фактическихъ отношеній; онѣ совершенно независимы отъ теоретическихъ соображеній, но неизбѣжно вызываютъ ихъ.

### Атомность элементовъ и химическое строеніе.

Установленные нами частичныя формулы водородныхъ соединений приводятъ къ дальнѣйшимъ выводамъ и обобщеніямъ. Мы имѣемъ слѣдующія четыре группы водородныхъ соединений:

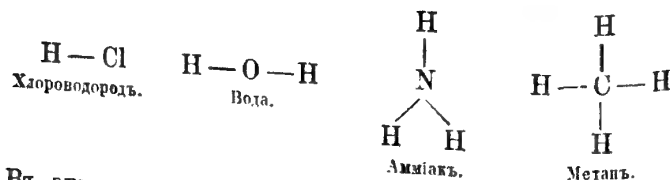


Въ каждой группѣ сила сродства, связывающая водородъ, съ повышеніемъ атомнаго вѣса элемента постепенно уменьшается: соединенія высшихъ элементовъ менѣе прочны и легче разлагаются. Однако количество водородныхъ атомовъ, связанныхъ съ однимъ атомомъ другихъ элементовъ, для каждой группы постоянно. Мы поэтому должны приписывать каждому элементу относительно водорода особую функцію сродства, которую называютъ количественнымъ сродствомъ или атомностью (Werthigkeit или Valenz). Элементы группы фтора называютъ *одноатомными*; элементы кислорода, серы, селенъ, теллуръ—*двуатомными*; азотъ, фосфоръ, мышьякъ и сурьма суть *трехатомны*; углеродъ и кремній *четыреатомны*,—при чемъ количественное сродство атома водорода принято за *единицу атомности*. Галоиды связывающіе водородъ въ количествѣ одного атома, обладаютъ, какъ говорятъ, одной *единицею сродства*, кислородъ и его аналоги двума, азотъ тремя, а углеродъ четырьмя единицами сродства.

Атомность элементовъ выражаютъ иногда черточками или римской цифрою, поставленными при химическомъ знакѣ:



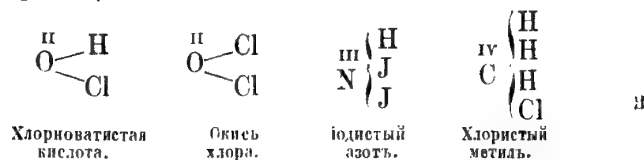
Взаимное насыщеніе или химическая связь между двумя единицами сродства выражаютъ знакомъ —, поставленнымъ между двумя химическими знаками:



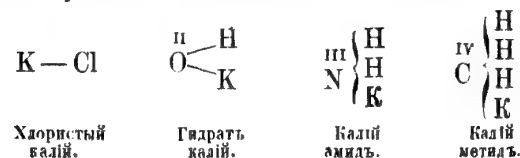
Въ этихъ формулахъ кислородъ, азотъ, углеродъ или

вообще многоатомные элементы, представляются какъ бы ядрами, вокругъ которыхъ группируются другіе элементы. Единицы сродства ихъ связываютъ единицы сродства водородныхъ атомовъ.

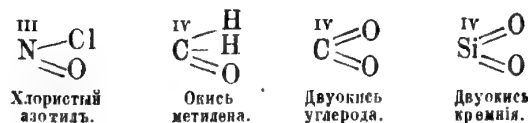
Въ этихъ частицахъ водородъ можетъ быть замѣненъ другими элементами безъ измѣненія такъ называемаго типа соединенія. При этомъ одноатомные элементы, какъ хлоръ и его аналоги, замѣщаютъ водородъ пай за пай (ср. стр. 147).



Черезъ замѣненіе водорода одноатомнымъ металломъ калиемъ получаютъ соединенія:



Двуатомные элементы, напр. кислородъ, могутъ замѣнить два атома водорода:



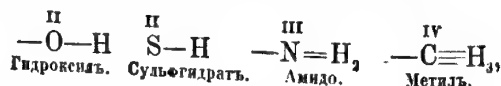
Наконецъ, трехатомный элементъ азотъ способенъ заступать три пая водорода:



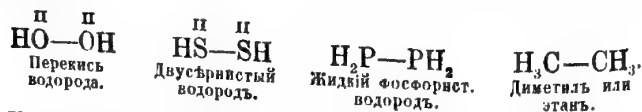
Во всѣхъ этихъ соединеніяхъ сохраняется атомность элементовъ или типъ ихъ.

Количества элементов, связывающихся взаимно, называют *эквивалентными*. 1 атомъ хлора соединяется съ однимъ атомомъ водорода; слѣдовательно 35,5 вѣсовыхъ частей хлора эквивалентны 1 части водорода. 1 атомъ кислорода соединяется съ 2 атомами водорода; слѣдовательно 2 части водорода эквивалентны 16 частямъ кислорода, или 1 часть эквивалентна 8 частямъ. Далѣе 1 атомъ азота (14 частей) соединяется съ 3-мя атомами (3 частями) водорода, поэтому 1 часть водорода эквивалентна  $\frac{14}{3} = 4,66$  частямъ азота и т. д. Эти вѣсовые количества, соединяющіяся съ одной частью водорода называются *эквивалентными частями*. Изъ предыдущаго понятно, что эквивалентные вѣса суть части атомныхъ вѣсовъ, соответствующіе единицамъ сродства элементарныхъ атомовъ.

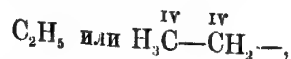
Если поэтому, количество сродства элементовъ относительно водорода (а также и другихъ элементовъ) есть величина постоянная, то спрашивается, что произойдетъ, если мы отъ предѣльныхъ молекулъ, напр. отъ воды  $H_2O$ , амміака  $NH_3$  и метана  $CH_4$  отнимемъ по одному паю водорода? Получаемые *остатки* или *группы*:



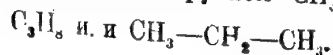
очевидно не способны существовать въ свободномъ состояніи, такъ какъ одно сродство многоатомнаго элемента не насыщено. Выдѣлвшіеся въ свободномъ состояніи, такіа двѣ группы немедленно соединятся между собою свободными сродствами. Такимъ образомъ мы получимъ соединенія:



Къ такому взаимному соединенію особенно склоненъ углеродъ. Если отъ диметила  $C_2H_6$  (стр. 141) отнимемъ одинъ атомъ водорода, то останется группа:



въ которой одно сродство углерода не насыщено; она способна снова соединиться съ группою  $CH_3$ , образуя тѣло



Продолжая этотъ процессъ, какъ бы *цѣпобразно* связыванія углеродныхъ атомовъ, мы получаемъ цѣлый рядъ углеводородовъ  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$  и т. д. (ср. стр. 141), составленныхъ по общей формулѣ  $C_n H_{2n+2}$ .

Къ взаимному соединенію между собою способны не только одинаковые остатки, но и различныя:



Такого связыванія остатковъ или многоатомныхъ атомовъ достигаютъ обыкновенно помощью реакцій обмѣннаго разложенія. Такъ метиль-гидроксиль (метиловый спиртъ) получаютъ взаимно-дѣйствіемъ іодистаго метила  $(CH_3J)$  съ гидроксилью серебра  $(AgOH)$ :



а метиламинъ взаимнодѣйствіемъ іодистаго метила и амміака:

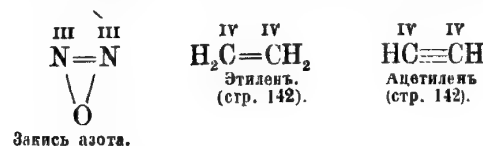


Диметиль образуется дѣйствіемъ натрія на іодистый метиль:

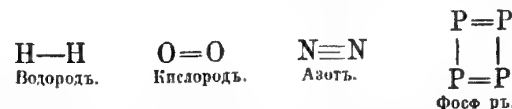


при чемъ натрій, соединяясь съ іодомъ, освобождаетъ метиловыя группы, которыя связываются между собою.

Далѣе, въ соединеніяхъ возможна также двойная и тройная связь между многоатомными элементами:



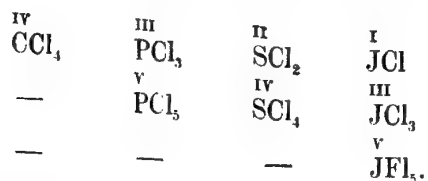
Полной же взаимной связью получаютъ свободные элементы:



Такой способъ связыванія или насыщенія элементовъ между собою, не *всєю* массою, но *отдѣльными единицами*

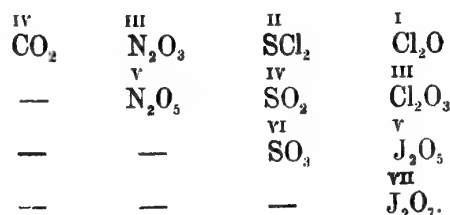
*средства*, соразмѣрно ихъ атомности, называется химическимъ строеніемъ тѣлѣ. Разумѣется, что это строеніе не изображаетъ дѣйствительнаго расположенія атомовъ въ пространствѣ. Основной принципъ строенія есть тотъ, что *единица средства одного атома соединяется съ единицею средства другаго атома*. На основаніи этихъ простыхъ принциповъ предугадывается, объясняется и вмѣстѣ съ тѣмъ (граничивается существованіе огромнаго количества извѣстныхъ и возможныхъ химическихъ соединений).

Эти простые отношенія однако нѣсколько усложняются слѣдующими обстоятельствами. Мы видѣли, что между элементами группы азота, фосфора и сурьмы соединяются съ 3-мя и съ 5-ю атомами хлора и галогеновъ; селенъ, сѣбра, и теллуръ съ двумя и четырьмя атомами хлора; а іодъ соединяется съ 1-мъ и 3-мя атомами хлора и съ 5-ю атомами брома или фтора. Только четырехатомные элементы, углеродъ и кремній способны связывать не больше четырехъ атомовъ какъ водорода, такъ и галогеновъ:



Слѣдовательно, относительно галогеновъ элементы, за исключеніемъ углерода, не проявляютъ такой постоянной атомности, какъ относительно водорода. Фосфоръ и его гомологи являются трехъ и пяти-атомными; элементы группы сѣры бываютъ дву-и-четыре-атомны; наконецъ іодъ обнаруживаетъ одну, три и пять единицъ средства.

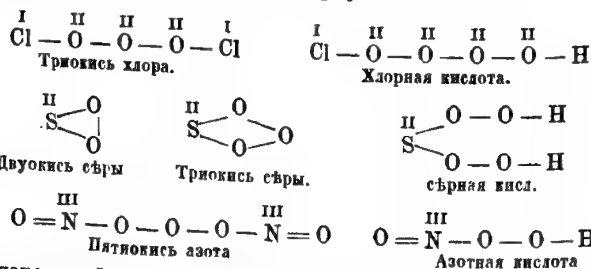
Эта высшая атомность еще яснѣе проявляется надъ кислородными (или сѣрнистыми) соединениями металлоидовъ. Мы имѣемъ слѣдующія кислородныя соединения элементовъ четырехъ разсмотрѣнныхъ группъ, при чемъ члены каждой группы даютъ одинаковыя по типу соедине-



Атомность іода доходитъ тутъ до семи, а атомность элементовъ группы сѣры до шести единицъ средства. Элементы азотъ, фосфоръ и мышьякъ, какъ въ соединеніи съ кислородомъ, такъ и съ хлоромъ проявляютъ не больше пяти единицъ средства. Наконецъ углеродъ какъ съ водородомъ, такъ и съ хлоромъ и кислородомъ проявляетъ не больше четырехъ единицъ средства. Изъ всего этого мы заключаемъ, что *атомность не есть абсолютное свойство, присущее элементамъ самимъ по себѣ* (подобно атомному вѣсу), но что она является какъ *функция взаимнаго вліянія различныхъ элементовъ*. Въ общихъ чертахъ можно различать двоякаго рода атомности: *атомность относительно водорода* и *атомность относительно кислорода и галогеновъ* (или вообще электроотрицательныхъ элементовъ). Первая для всѣхъ элементовъ есть величина постоянная: для Cl = 1, для O = 2, для N = 3, для C = 4. Относительно же кислорода (и галогеновъ) количественное средство или атомность большинства элементовъ является величиною измѣнчивою: она мѣняется, какъ видно изъ приведенныхъ формулъ, для элементовъ хлорной группы отъ 1 къ 3 къ 5 и къ 7, для элементовъ кислородной группы отъ 3 къ 4 и къ 6, — а для фосфора и его аналоговъ отъ 3 къ 5. При томъ мы замѣчаемъ, что максимальная атомность элементовъ четырехъ группъ постепенно возрастаетъ отъ C = 4 до Cl = 7. Мы увидимъ въ послѣдствіи, что такая измѣнчивость атомности стоитъ въ близкой связи съ положеніемъ, занимаемымъ элементами въ періодической системѣ, основанной на величинѣ атомнаго вѣса элементовъ.

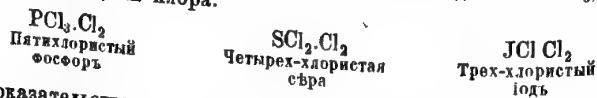
Въ вышеизложенномъ видѣ понятіе объ атомности представляется съ чисто эмпирической точки возрѣнія. Существуетъ однако дру-

гое воззрѣніе, по которому атомность для всѣхъ элементовъ есть величина *постоянная*. По этому воззрѣнію настоящую атомность слѣдуетъ выводить только изъ водородистыхъ соединений; тогда галогиды всегда одноатомны, элементы кислородной группы двуатомны, а элементы группы азота всегда трех-атомны. Чтобы объяснить строение всѣхъ соединений на основаніи постоянной атомности дѣлаютъ разныя предположенія. Въ кислородныхъ соединенияхъ принимаютъ цѣеобразную связь двухатомныхъ кислородныхъ атомовъ, подобно тому какъ сдѣпляются углеродные атомы, — какъ это выражается въ слѣдующихъ формулахъ:



Однако такой способъ воззрѣнія не можетъ быть поддерживаемъ въ виду явной измѣнчивости атомности элементовъ въ соединенияхъ съ галогенами, и законности въ образованіи кислородныхъ соединений, выражающейся въ періодической системѣ элементовъ. Кромѣ того, принимая въ этихъ кислотныхъ окислахъ подобное же сдѣпление кислородныхъ атомовъ, какъ въ непрочныхъ перекисяхъ, оказывается непонятнымъ, что высшіе окислы и кислоты (к. т.  $\text{ClO}_4\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ) болѣе постоянны, чѣмъ низшіе.

Для объясненія другихъ соединений на основаніи постоянной атомности устанавливаютъ различіе между *атомистическими* соединениями и *молекулярными*. Атомистическими называютъ такіе соединения, въ которыхъ атомы прямо связаны между собою. Молекулярныя же соединения воображаютъ составленными изъ двухъ или нѣсколькихъ цѣльныхъ частицъ, связанныхъ силомолекулярнаго сродства. Такъ соединения  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{JCl}_3$ , разсматриваютъ какъ продукты сочетанія атомистическихъ соединений  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{JCl}$ , съ частицами хлора:



Доказательство тому, что эти соединения составлены иначе, чѣмъ настоящія атомистическія соединения, видѣли въ томъ, что онѣ при превращеніи въ паръ распадаются на составныя частицы. Полагали, что молекулярныя соединения не существуютъ въ парообразномъ состояніи. Однако, какъ мы уже видѣли, (стр. 125), распадъ тѣхъ  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SCl}_4$  бываетъ только постепенное, увеличивающееся съ повышеніемъ температуры; при низкихъ температурахъ онѣ существуютъ въ парообразномъ состояніи неизмѣненными. Да-

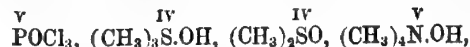
же, и нѣкоторые несомнѣнно атомистическія соединения, к. т.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , при превращеніи въ паръ распадаются на болѣе простыя частицы (ср. серную кислоту). Особенно доказательно для пятиатомности фосфора существованіе газообразнаго пятифтористаго фосфора ( $\text{PF}_5$ ). Подобное же летучее соединеніе съ 5-ю атомами фтора образуетъ и йодъ ( $\text{JF}_5$  — стр. 45). Допустить, что и молекулярныя соединения способны существовать въ парообразномъ состояніи, значило бы совершенно уничтожить предполагаемое различіе между атомистическими и молекулярными соединениями. Но существуютъ и парообразныя соединения, которыя никоимъ образомъ нельзя разсматривать какъ соединения молекулярныя.

Такъ для вольфрама, кромѣ  $\text{WCl}_6$  и  $\text{WOCl}_4$ , существуетъ еще  $\text{WCl}_5$ , а для молибдена, вполне сходнаго съ вольфрамомъ, также известно летучее пятихлористое соединеніе  $\text{MoCl}_5$ . Далѣе и ванадій образуетъ летучія соединенія  $\text{VdOCl}_3$  и  $\text{VdCl}_4$ .

Соли амміака, по постоянной атомности, разсматриваютъ не какъ аммоніевыя соединенія ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), но какъ продукты сочетанія амміака съ кислотами:



при чемъ совершенно пренебрегается полной ихъ аналогіей съ солями металловъ. Наконецъ, свойства многихъ соединений, к. т.



никакимъ образомъ не могутъ быть объясняемы на основаніи постоянной (водородной) атомности элементовъ.

Слѣдуетъ замѣтить, что пока мы еще не можемъ обойтись безъ допущенія такъ называемыхъ молекулярныхъ сочетаній. Въ многихъ случаяхъ, особенно для соединений съ кристаллизационной водою, мы употребляемъ формулы сочетанія, сопоставляя отдѣльныя молекулы, соединеніемъ которыхъ произошли эти соединенія. Такъ гидратъ серной кислоты мы изображаемъ формулою  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Однако не подлежитъ сомнѣнію, что всѣ подобныя соединенія должны быть объясняемы на основаніи высшей атомности элементовъ (ср. высшіе гидраты кислот). Ученіе о постоянной атомности пренебрегаетъ всѣми такими соединеніями, объясняя только такъ называемыя атомистическія соединенія, — между тѣмъ какъ общепринятое теперь ученіе объ измѣнчивой атомности старается объединить всѣ извѣстныя соединенія.

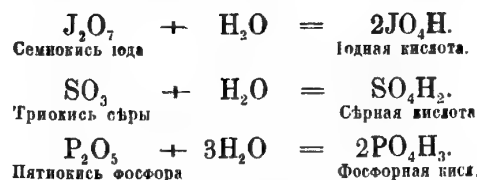
Во всякомъ случаѣ требуется имѣть въ виду, что суть химической связи и причина количественнаго сродства или атомности элементовъ намъ вполнѣ еще догадочны, и что по этому ни постоянная атомность, ни допущеніе измѣнчивой атомности, не представляетъ настоящаго послѣдняго объясненія. Пока мы еще не имѣемъ гипотезы относительно истинной причины химическаго сродства, наша задача можетъ только заключаться въ томъ, чтобы сводить

измѣнчивыя отношенія атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ подъ общіе взгляды. Гипотеза о постоянной атомности слѣдовало дать предпочтеніе какъ наиболѣе простой; но она оказалась неудовлетворительной. Установляя коренныя различія (между атомическими и молекулярными соединеніями) гдѣ таковыхъ не имѣется, она болѣе не совмѣстима съ коренными принципами метода индукціи. Допущеніе же измѣнчивой атомности старается обобщить всѣ факты, ничего не предпрѣлая. Она находитъ поразительную аналогію въ содержаніи углеводородныхъ группъ или радикаловъ. Въ органической химіи излагается, что изъ предѣльныхъ частицъ (напр.  $C_2H_6$ ) отнятіемъ водородныхъ атомовъ производятся группы ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2$ ) съ постепенно возрастающей атомностью, подобно тому какъ атомность возрастаетъ отъ фтора къ углероду (или отъ хлора къ кремнію) съ пониженіемъ атомнаго вѣса ( $Fl=19$ ,  $O=16$ ,  $N=14$ ,  $C=12$ ). Мы знаемъ далѣе, что группа  $C_2H_2$  является 1—и 3—атомною, группа  $C_2H_4$  2—и 4—атомною и т. д. Имѣется много доводовъ предполагать, что химическіе элементарные атомы не суть послѣднія недѣлимые, но что они составлены спущеніемъ одной и той же субстанціи.

Вышеизложенные принципы химическаго строенія яснѣе и послѣдовательнѣе всего проявляются надъ углеродомъ. Безчисленное множество углеродистыхъ соединеній, разсматриваемыхъ въ органической химіи, объясняется четырех-атомностью углерода и способностью его соединяться отдѣльными единицами сродства. Въ другихъ соединеніяхъ, называемыхъ минеральными, явленія атомности болѣе сложны и до сихъ поръ менѣе обслѣдованы; но и для нихъ мы замѣчаемъ явное проявленіе аналогичныхъ закономерностей, значительно облегчающихъ ихъ изученіе. Ученіе объ атомности и химическомъ строеніи есть первый опытъ выраженія и объясненія закона многократныхъ пропорцій на основаніи свойствъ отдѣльных элементарныхъ атомовъ. Выражая только фактическія отношенія, это ученіе не можетъ быть отвергнуто, но требуетъ дальнѣйшаго развитія.

# КИСЛОРОДНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ МЕТАЛЛОИДОВЪ.

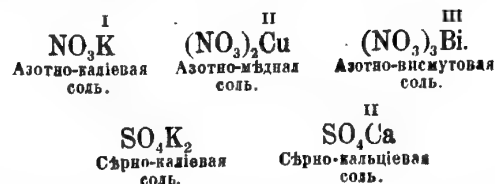
Соединенія металлоидовъ съ кислородомъ почти всѣ имѣютъ кислотный характеръ; взаимодействуя съ водою, они образуютъ кислоты:



Обратно, изъ кислотъ, черезъ отнятіе элементовъ воды, могутъ быть получены соотвѣтствующие окислы; поэтому они и называются *ангидридами* соотвѣтствующихъ кислотъ:  $J_2O_7$  ангидридомъ іодной кислоты или іоднымъ ангидридомъ,  $SO_3$  сѣрнымъ ангидридомъ,  $P_2O_5$  фосфорнымъ ангидридомъ и т. д.

Черезъ замѣщеніе въ кислотахъ водорода металлами получаются соли. Смотря по количеству водородныхъ атомовъ, способныхъ къ такому замѣщенію, кислоты бываютъ *одноосновныя*, *дву-и трехосновныя* и т. д.

Подобно металлоидамъ металлы обладаютъ различной атомностью; одноатомные металлы, калий, натрій, замѣщаютъ по одному атому водорода—многоатомные металлы по нѣсколько. Поэтому многоатомные металлы способны соединять по нѣсколько кислотныхъ остатковъ. Этимъ объясняется значеніе химическихъ формулъ, напр. слѣдующихъ солей:



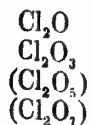
Знаки металловъ въ соляхъ ставятъ или въ началѣ или въ концѣ формулъ для солей; въ послѣднемъ случаѣ этимъ желаютъ выразить, что атомы металловъ связаны съ кислородомъ.

# 1. Кислородныя соединенія галогеновъ.

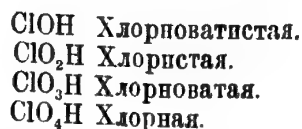
За исключеніемъ фтора, неспособнаго соединяться съ кислородомъ, галогены хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ ангидриды и кислоты, которые вполне аналогичны между собою (подобно водороднымъ соединеніямъ), хотя не для каждаго галогена извѣстны всѣ соответствующіе члены. Кислоты галогеновъ заключаютъ одинъ атомъ водорода, способный замѣщаться металлами; онѣ поэтому одноосновны.

Для хлора извѣстны слѣдующіе ангидриды и кислоты:

Ангидриды:

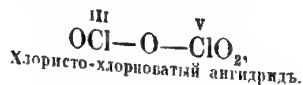
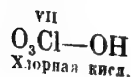
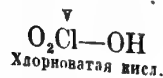
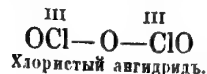
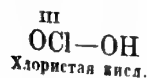
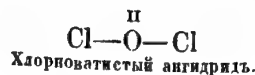
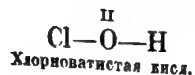


Кислоты:

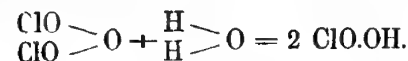


Ангидриды  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  (соответствующіе ангидриды  $\text{J}_2\text{O}_3$  и  $\text{J}_2\text{O}_4$ ) еще не получены, но существуетъ тѣ-  
 $\text{O}_4$ , смѣшанный ангидридъ хлористой и хлорноватистой.

Строеніе этихъ соединеній выражается формулами:



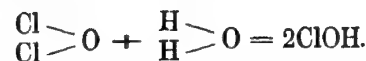
Въ кислотахъ принимаютъ группу OH (водяной остатокъ или гидроксилъ), водородъ которой можетъ быть замѣщенъ металлами, при дѣйствіи металловъ или оснований. Другую же группу, связанную въ кислотахъ съ группою OH, называютъ *кислотнымъ радикаломъ* или *кислотнымъ остаткомъ*. Въ ангидридахъ два кислотныхъ остатка связаны посредствомъ одного атома кислорода. Реагируя съ водою, частица ихъ распадается на двѣ частицы кислоты, напр.:



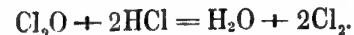
Оксидъ хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$  или ангидридъ хлорноватистой кислоты, получается, если струю сухаго хлора пропускать черезъ охлажденную трубку, наполненную сухой окисью ртути:



Выдѣляющійся газъ пропускаютъ черезъ изогнутую стеклянную трубку, погруженную въ охлаждающую смѣсь; стужается краснорубая жидкость съ запахомъ хлора. Она кипитъ при  $+20^\circ$  превращаясь въ желтый паръ, плотность котораго = 43,4 ( $\text{H} = 1$ ), соответственно частичной формулѣ  $\text{Cl}_2\text{O} = 86,8$ . Оксидъ хлора дѣйствуетъ сильно окисляющимъ и бѣлящимъ образомъ. Она весьма непостоянна и разлагается уже черезъ нѣсколько часовъ на хлоръ и кислородъ. Въ водѣ оксидъ хлора растворяется, образуя хлорноватистую кислоту:

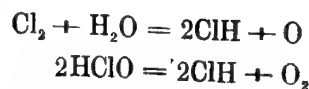


Дѣйствіемъ соляной кислоты она разлагается на воду и хлоръ:



Хлорноватистая кислота  $\text{ClOH}$  извѣстна только въ водномъ растворѣ и въ видѣ солей. Растворъ ея удобнѣе всего получаютъ, пропуская хлоръ черезъ воду, къ которой размѣшана свѣже-осажденная окись ртути; растворъ можетъ быть очищенъ перегонкою. Сгущенный растворъ имѣетъ желтый цвѣтъ, легко разлагается и дѣйствуетъ

сильно окисляющимъ образомъ. Бѣлая способность хлорноватистой кислоты вдвое больше хлора, такъ какъ эта кислота при своемъ разложеніи выдѣляетъ вдвое больше кислорода:



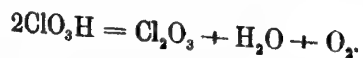
Хлорноватая кислота есть кислота весьма слабая, не способная разлагать угольные соли. Соли ея, называемыя *блѣдными солями*, получаютъ дѣйствіемъ хлора на щелочи, на холоду:



Перегоняя водные растворы этихъ солей съ разведенною азотною кислотою, можно получить растворъ хлорноватистой кислоты.

Если взболтать водный растворъ хлорноватистой кислоты съ ртутью, то выдѣляется бѣлый осадокъ, состава  $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ , растворимый въ соляной кислотѣ (соли хлорноватистой кислоты осаждаютъ окись ртути  $\text{HgO}$ ). Реакція эта служитъ для отличенія хлорноватистой кислоты отъ хлора, который при тѣхъ же условіяхъ осаждаетъ однохлористую ртуть  $\text{HgCl}_2$ , нерастворимую въ соляной кислотѣ.

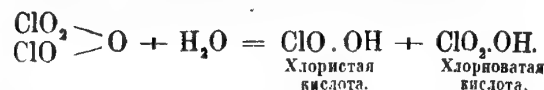
Хлористый ангидридъ  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  или  $\frac{\text{ClO}}{\text{ClO}} > \text{O}$  образуется, если на хлорновато-каліевую соль ( $\text{KClO}_3$ ) дѣйствовать разведенною азотною кислотою, въ присутствіи вещества способнаго отнять кислородъ, к. т. мышьяковистаго ангидрида  $\text{As}_2\text{O}_3$ :



При слабомъ нагрѣваніи смѣси выдѣляется зеленовато желтый газъ, способный сгущаться въ жидкость при  $-20^\circ$ . Хлористый ангидридъ представляетъ красную бурю жидкость, которая кипитъ около  $0^\circ$  и легко разлагается; при нагрѣваніи выше  $50^\circ$  сильно взрываетъ. Въ водѣ онъ растворяется, образуя хлористую кислоту  $\text{ClO}_2\text{H}$ ,

которая съ щелочами даетъ соли; свободная кислота весьма непостоянна:

Хлорноватую окись  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  или  $\frac{\text{ClO}}{\text{ClO}_2} > \text{O}$  слѣдуетъ разсматривать какъ смѣшанный ангидридъ хлористой и хлорноватой кислотъ, такъ какъ она при разложеніи водою или щелочами образуетъ эти двѣ кислоты:

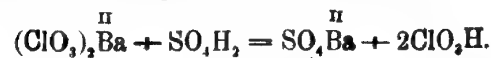


Тѣло это получается, если хлорноватокаліевую соль ( $\text{KClO}_3$ ) смѣшать на холоду съ сѣрною кислотою; при слабомъ нагрѣваніи выдѣляется темно желтый газъ съ сладковатымъ запахомъ, который при  $-20^\circ$  сгущается въ красно-оранжевую жидкость, кипящую при  $+9^\circ$ .

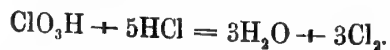
Плотность газа найдена  $= 33$  ( $\text{H} = 1$ ), слѣдовательно, частица газа выражается формулою  $\text{ClO}_2$  ( $= 67$ ). Однако частица *жидкаго тѣла*, весьма вѣроятно, соответствуетъ удвоенной формулѣ  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ; это подтверждается вышеуказаннымъ способомъ разложенія его водою, а также полной аналогіею его съ азотноватымъ ангидридомъ, для котораго доказана диссоціація жидкихъ частицъ  $\text{N}_2\text{O}_4$  въ газообразныя  $\text{NO}_2$ .

Хлорноватая окись дѣйствуетъ сильно окислительно; она весьма непостоянна и легко взрываетъ при дневномъ свѣтѣ. Сильное окислительное дѣйствіе этого газа, даже водъ водою, можно показать слѣдующимъ вполне безопаснымъ опытомъ. Въ стеклянный бокалъ съ водою бросаютъ немного бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  и кусочекъ желтаго фосфора; затѣмъ приливаютъ изъ пипетки, погруженной до дна бокала, сѣрной кислоты по каплѣ. Тогда фосфоръ загорается подъ дѣйствіемъ выдѣляющейся хлорноватой окиси. Если въ смѣси  $\text{KClO}_3$  съ сахаромъ прибавить крѣпкой сѣрной кислоты, то она сгораетъ со вспышкой.

Хлорноватая кислота  $\text{HClO}_2$  или  $\text{ClO}_2 \cdot \text{OH}$  получается разложеніемъ воднаго раствора баріевой соли хлорноватой кислоты  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$  сѣрною кислотою:



Сѣрнобаріевая соль выдѣляется въ видѣ нерастворимаго осадка, который отцѣживаютъ отъ раствора, содержащаго хлорноватую кислоту. Растворъ можетъ быть сгущенъ подъ воздушнымъ насосомъ до уд. вѣса = 1,28. Такой растворъ содержитъ около 40 процентовъ кислоты и представляетъ маслянистую жидкость, которая разлагается уже при 40° на хлоръ, кислородъ и хлорную кислоту  $\text{ClO}_2\text{H}$ . Сгущенный растворъ дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ: сѣра, фосфоръ, спиртъ загораются въ немъ. Дѣйствіемъ соляной кислоты хлорноватая кислота и ея соли разлагаются на хлоръ и воду:

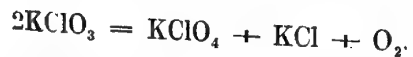


Соли хлорноватой кислоты получаютъ, вмѣстѣ съ хлористыми металлами, если на крѣпкіе нагрѣтые растворы ѣдкихъ щелочей дѣйствовать хлоромъ:

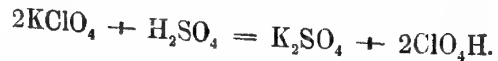


Получаемая калиевая соль, называемая бертолетовой солью, употребляется, между прочимъ, для добыванія кислорода.

Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  или  $\text{ClO}_3\text{OH}$  есть самое постоянное изъ кислородныхъ соединеній хлора. Она образуется, какъ мы видѣли, разложеніемъ хлорноватой кислоты; однако удобнѣе она получается изъ солей ея. Если бертолетову соль слабо прокалить, то получается хлорнокалиевая соль:



Если эту соль нагрѣть съ 4-мя частями сѣрной кислоты, то перегоняется хлорная кислота:



Безводная хлорная кислота есть желтоватая подвижная жидкость, которая сильно дымится на воздухъ и имѣетъ удѣльный вѣсъ = 1,78 при 15°. Она кипитъ при 110°. Такую кислоту нельзя сохранять, такъ какъ она черезъ нѣсколько дней разлагается съ сильнымъ взрывомъ. Въ

прикосновеніи съ фосфоромъ, бумагою, углемъ и съ другими органическими тѣлами она взрываетъ. На кожѣ производитъ ожоги.

Въ водѣ хлорная кислота растворяется съ шипѣніемъ и даетъ съ одной частицею воды кристаллическій гидратъ  $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , который плавится при 50°; игольчатые кристаллы дымятся на воздухъ и распыляются. Второй гидратъ  $\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  представляетъ густую маслянистую жидкость, похожую на сѣрную кислоту, и кипитъ при 208°. Онъ получается сгущеніемъ воднаго раствора хлорной и хлорноватой кислотъ. Если кристаллическій гидратъ подвергнуть перегонкѣ, то онъ разлагается на безводную кислоту и на второй гидратъ ея:



Бромъ образуетъ съ кислородомъ и водородомъ слѣдующія кислоты:

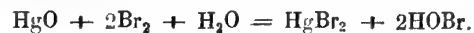
$\text{BrOH}$  Бромноватистая кислота.

$\text{BrO}_2\text{H}$  Бромноватая кислота.

$\text{BrO}_3\text{H}$  Бромная кислота.

Онѣ вполне аналогичны кислотамъ хлора. Ангидриды этихъ кислотъ пока еще не получены.

Бромноватистая кислота  $\text{BrOH}$  образуется при дѣйствіи воднаго раствора брома на окись ртути:



Растворъ можетъ быть перегнанъ въ безвоздушномъ пространствѣ; онъ имѣетъ всѣ свойства раствора хлорноватистой кислоты.

Бромноватая кислота,  $\text{HBrO}_3$ . Соли ея получаютъ при дѣйствіи брома на растворы ѣдкихъ щелочей, при нагрѣваніи:



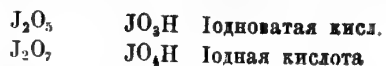
Свободная кислота, получаемая разложеніемъ баріевой соли сѣрной кислотой, известна только въ водномъ растворѣ.

Бромная кислота  $\text{HBrO}_4$  получается дѣйствіемъ брома на хлорную кислоту, при чемъ бромъ прямо вытѣсняетъ хлоръ:



Сгущенный растворъ ея представляетъ густую маслянистую жидкость.

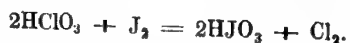
Иодъ образуетъ слѣдующія кислородныя соединения:



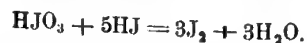
Иодноватая кислота  $\text{HJO}_3$ . Соли ея образуются подобно солямъ соответствующихъ кислотъ брома и хлора, если иодъ растворять при нагреваніи въ жидкихъ щелочахъ:



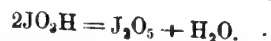
Свободную кислоту получаютъ, окисляя иодъ крѣпкой азотной кислотой. Весьма замѣчательно образованіе ея при дѣйствіи іода на хлорноватую и бромноватую кислоты, при чемъ иодъ прямо замѣщаетъ хлоръ и бромъ:



По испареніи воднаго раствора она кристаллизуется въ гексагональныхъ таблицахъ. Она дѣйствуетъ сильно окисляющимъ образомъ, отдавая весь кислородъ. Дѣйствіемъ іодоводородной кислоты она разлагается по уравненію:



При нагреваніи до  $170^\circ$  она разлагается на воду и ангидриды:

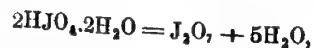


Иодноватый ангидридъ  $\text{J}_2\text{O}_3$  есть бѣлый порошокъ, который при  $300^\circ$  распадается на иодъ и кислородъ. Растворяясь въ водѣ ангидридъ снова даетъ кислоту.

Иодная кислота  $\text{HJO}_4$  образуется дѣйствіемъ іода на хлорную кислоту:



По сгущеніи воднаго раствора она кристаллизуется съ двумя частицами воды ( $\text{HJO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Кристаллы расплавляются на воздухѣ. Нагрѣтые до  $130^\circ$  они плавятся и разлагаются на воду и иодный ангидридъ:



который далѣе разлагается на кислородъ и иодноватый ангидридъ  $\text{J}_2\text{O}_3$ . (ср. далѣе іодно-натріевую соль).

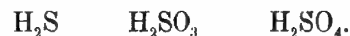
Кислородныя соединения галоидовъ представляютъ нѣкоторыя замѣчательныя законности. Между тѣмъ какъ

сродство галоидовъ въ водороду уменьшается съ повышеніемъ ихъ атомнаго вѣса; сродство кислорода на оборотъ возрастаетъ отъ хлора до іода. Фторъ неспособенъ соединяться съ кислородомъ; соединенія хлора и брома мало постоянны и въ свободномъ состояніи большей частью неизвѣстны, между тѣмъ какъ иодъ образуетъ наиболѣе прочныя соединенія. Соответственно этому въ высшихъ кислородныхъ соединеніяхъ хлоръ вытѣсняется бромомъ, а бромъ іодомъ,—между тѣмъ какъ въ соединеніяхъ галоидовъ съ водородомъ и металлами, иодъ и бромъ вытѣсняются хлоромъ (ср. стр. 41 и 42).

Далѣе въ кислородныхъ соединеніяхъ замѣчается та особенность, что постоянство ихъ возрастаетъ съ количествомъ кислородныхъ атомовъ. Низшія кислоты,  $\text{ClOH}$ ,  $\text{ClO}_2\text{H}$ ,  $\text{BrOH}$ , даже въ соляхъ весьма непостоянны; онѣ имѣютъ только слабо кислотный характеръ и вытѣсняются изъ солей даже угольной кислотой. Высшія же кислоты  $\text{ClO}_3\text{H}$ ,  $\text{BrO}_3\text{H}$ ,  $\text{JO}_4\text{H}$ , въ которыхъ проявляется максимальная атомность (ср. 165) галоидовъ, наиболѣе прочны и энергичны. Мы увидимъ въ послѣдствіи, что и для элементовъ группы сѣры и азота кислородныя соединенія, соответствующія ихъ максимальной атомности, наиболѣе прочны.

## 2. Кислородныя соединенія элементовъ группы сѣры.

Элементы: сѣра, селень, теллуръ образуютъ водородныя соединенія съ 2-мя паями водорода; точно также и кислородныя кислоты ихъ содержатъ два атома водорода:



Въ этихъ кислотахъ, какъ и въ водородистыхъ соединеніяхъ, два пая водорода могутъ быть замѣщены металлами; онѣ суть *двуосновныя*. Черезъ замѣщеніе одного водорода происходятъ такъ называемыя *кислыя соли*, а замѣщеніемъ обоихъ водородовъ получаютъ *среднія соли*:



# Кислородныя соединения сѣры.

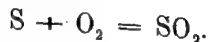
	$\text{SO}_2\text{H}_2$ Гидросѣрнист. кисл.
$\text{SO}_2$ Сѣрнистый ангидридъ.	$\text{SO}_3\text{H}_2$ Сѣрнистая кислота.
$\text{SO}_3$ Сѣрный ангидридъ	$\text{SO}_4\text{H}_2$ Сѣрная кислота.

Кромѣ этихъ, такъ сказать, нормальныхъ соединений существуютъ еще другія болѣе сложныя, которыя мы рассмотримъ затѣмъ.

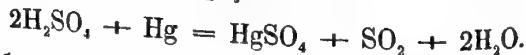
Строеніе ихъ можетъ быть выражено формулами:

IV $\text{SO}_2$ Сѣрнистый ангидридъ.	IV $\text{SO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH}^* \end{smallmatrix}$ Сѣрнистая кисл.	VI $\text{SO}_3$ Сѣрный ангидридъ.	VI $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ Сѣрная кислота.
---	---	--	---

Сѣрнистый ангидридъ  $\text{SO}_2$ , или двуокись сѣры, образуется при сжиганіи сѣры или сѣрнистыхъ металловъ на воздухѣ или въ кислородѣ:



Такое окисленіе сѣры происходитъ также при нагреваніи ея съ нѣкоторыми окислами, легко отдающими кислородъ, к. т. съ окисью мѣди  $\text{CuO}$ , съ перекисью марганца  $\text{MnO}_2$ . Для добыванія сѣрнистаго ангидрида въ лабораторіяхъ, удобнѣе всего сѣрную кислоту нагревать въ колбѣ съ мѣдью или со ртутью:



Подобное разложеніе сѣрной кислоты происходитъ такъ:

\*) Строеніе сѣристой кислоты, вѣроятно выражается формулою  $\text{H}-\text{SO}_2-\text{OH}$ ; одинъ водородъ въ ней связанъ съ сѣрою, другой съ кислородомъ въ видѣ воднаго остатка. Это вытекаетъ изъ разсмотрѣнія органическихъ соединений сѣристой кислоты. Въ соединенияхъ же неорганическихъ вѣроятно, существуютъ оба случая строенія, такъ что въ нихъ слѣдуетъ различать двѣ различныя кислоты симметричную и несимметричную.

же при нагреваніи ея съ углемъ, при чемъ вмѣстѣ съ сѣрнистымъ газомъ, выдѣляется и угольный газъ ( $\text{CO}_2$ ):

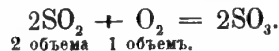


Получаютъ по этому смѣсь двухъ газовъ, которую только трудно можно отдѣлить.

По причинѣ легкой растворимости сѣрнистаго газа въ водѣ, его собираютъ надъ ртутью.

Сѣрнистый ангидридъ есть безцвѣтный газъ съ извѣстнымъ удушливымъ запахомъ. Плотность его = 32 ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{SO}_2 = 64$ . Онъ сгущается при  $-15^\circ$ , или же при обыкновенной температурѣ подъ давленіемъ двухъ атмосферъ, въ жидкость удѣльнаго вѣса 1,45, которая кипитъ при  $-10^\circ$ . Испаряясь, жидкій сѣрнистый ангидридъ поглощаетъ много тепла; если на ртуть, находящуюся въ фарфоровой чашкѣ, налить слой жидкаго сѣрнистаго ангидрида и испареніе его ускорить токомъ воздуха, то ртуть замерзаетъ. Вода растворяетъ около 50 объемовъ сѣрнистаго газа, который, при нагреваніи раствора, снова выдѣляется. Растворъ имѣетъ всѣ химическія свойства газа.

Сѣрнистый ангидридъ обладаетъ большимъ сродствомъ къ кислороду. Прямое соединеніе сухаго газа съ кислородомъ происходитъ подъ влияніемъ губчатой платины \*); если слегка нагрѣтую смѣсь двухъ объемовъ  $\text{SO}_2$  и одного объема кислорода пропускать черезъ трубку, наполненную губчатой платиной, то получается ангидридъ сѣрной кислоты:



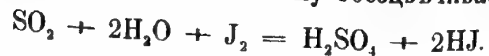
Въ водномъ растворѣ сѣрнистый ангидридъ медленно поглощаетъ кислородъ воздуха, превращаясь въ сѣрную кислоту:



Галогены: хлоръ, бромъ и іодъ быстро окисляютъ сѣр-

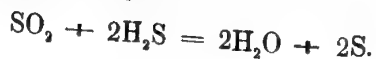
\*) Вмѣсто губчатой платины употребляютъ платинированный аміантъ, получаемый высушиваніемъ и накаливаніемъ аміанта, пропитаннаго растворами хлорной платины и нашатыря.

нистый ангидридъ въ одномъ растворѣ въ сѣрную кислоту; бурный растворъ іода поэтому обезцвѣчивается:

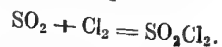


Средство галоида къ водороду и сѣрнистой кислоты къ кислороду, обуславливаетъ здѣсь разложение частицы воды. На этомъ и основывается окисляющее дѣйствіе галоидовъ (ср. стр. 28).

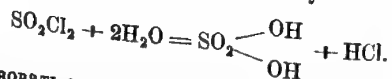
Подобнымъ образомъ сѣрнистый ангидридъ прямо отнимаетъ кислородъ отъ многихъ соединений богатыхъ кислородомъ: онъ служитъ сильнымъ *раскисляющимъ* реактивомъ, при чемъ самъ ангидридъ *окисляется* въ сѣрную кислоту. Такъ, хромовая кислота раскисляется въ окись хрома, красный растворъ марганцовой кислоты превращается въ безцвѣтную соль закиси марганца. Многія органическія краски и пигменты обезцвѣчиваются имъ. Поэтому сѣрнистый ангидридъ употребляется для бѣленія шерстяныхъ и шелковыхъ тканей, которыя разрушаются хлоромъ (ср. стр. 28). При всѣхъ этихъ явленіяхъ сѣрнистая кислота окисляется въ сѣрную кислоту. Обратное явленіе, раскисленіе сѣрнистаго ангидрида, происходитъ при дѣйствіи на него сѣроводорода, при чемъ выделяется свободная сѣра:



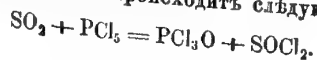
При дѣйствіи солнечнаго свѣта на смѣсь равныхъ объемовъ сѣрнистаго ангидрида и хлора получается соединеніе, называемое *хлористымъ сульфуромъ*  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :



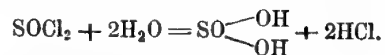
Это есть безцвѣтная жидкость съ удушливымъ запахомъ, которая дымитъ на воздухѣ и кипитъ при  $77^\circ$ . Водой она разлагается на хлороводородъ и сѣрную кислоту:



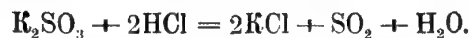
Если дѣйствовать сухимъ сѣрнистымъ ангидридомъ на нагрѣтый пятихлористый фосфоръ, то происходитъ слѣдующая реакція:



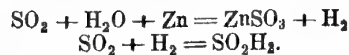
Получаемое тѣло  $\text{SOCl}_2$ , называемое *хлористымъ тионхлоромъ*, можно разсматривать какъ сѣрнистый ангидридъ, въ которомъ одинъ пай кислорода замѣненъ двумя паями хлора. Это есть безцвѣтная жидкость съ острымъ запахомъ, кипящая при  $78^\circ$ . Водой она разлагается на хлороводородъ и сѣрнистую кислоту:



Сѣрнистая кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , неизвѣстная въ свободномъ состояніи, вѣроятно заключается въ водномъ растворѣ сѣрнистаго ангидрида. Если насыщенный растворъ охладить до  $0^\circ$ , то кристаллизуются кубы состава  $(\text{SO}_2 + 15\text{H}_2\text{O})$  или  $(\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O})$ . Сѣрнистая кислота двусосновна и даетъ два ряда солей: кислыя  $\text{KHSO}_3$  и среднія  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Соли эти получаютъ дѣйствіемъ оснований на растворъ ангидрида. Выдѣленная изъ солей, болѣе сильными кислотами, сѣрнистая кислота распадается на воду и ангидридъ ея:

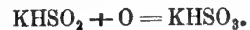


Если на растворъ сѣрнистой кислоты дѣйствовать цинкомъ, то послѣдній растворяется, не выделяя однако водорода; при этомъ получается желтая жидкость, которая способна обезцвѣчивать растворы индиго и лакмуса. Шютценбергеръ показалъ, что эти свойства присущи заключающейся въ растворѣ особой кислотѣ, состава  $\text{SO}_2\text{H}_2$ , которую онъ назвалъ *водородо-сѣрнистой кислотой*. Она образуется дѣйствіемъ водорода, выдѣленного цинкомъ, на другую частицу сѣрнистаго ангидрида:



Въ водномъ растворѣ эта кислота получается разложениемъ солей ея сѣрной кислотой. Растворъ имѣетъ оранжевый цвѣтъ и мало постояненъ; онъ скоро мутится, выделяя сѣру. Бѣлая способность этой низшей кислоты сѣры, напоминаетъ подобное же дѣйствіе низшихъ степеней окисленія хлора и брома.

Соли водородо-сѣрнистой кислоты болѣе постоянны. Натріевая соль имѣетъ составъ  $\text{SO}_2\text{HNa}$ . Второй пай водорода (подобно тому какъ въ фосфористой кислотѣ  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) не удается замѣнить металлами. Кислота по этому одноосновна; строеніе ея можно выразить формулою  $\text{HSO.OH}$ . Растворы солей ея поглощаютъ кислородъ воздуха, превращаясь въ соли сѣрнистой кислоты.



Ангидридъ сѣрной кислоты  $\text{SO}_2$ , или триокись сѣры, образуется, какъ мы видѣли, прямымъ соединеніемъ сѣрнистаго ангидрида съ кислородомъ подъ вліяніемъ губчатой платины (стр. 179). Онъ получается при слабомъ нагреваніи дымящейся, такъ называемой *нордлаузенской* сѣрной кислоты; выдѣлившіеся бѣлые пары сгущаются въ охлаждаемомъ приемникѣ въ видѣ бѣлой волокнистой массы, съ шелковистымъ блескомъ; уд. вѣсъ ея = 1,95. Плавится около  $16^\circ$  и кипитъ при  $46^\circ$ . При сохраненіи превращается въ другую модификацію, которая плавится выше  $50^\circ$ .

По новѣйшимъ изслѣдованіямъ оба видоизмѣненія представляютъ не чистый сѣрный ангидридъ, но заключаютъ не много воды. Чистый ангидридъ получается осторожною повторенною перегонкою обыкновеннаго шелковистаго ангидрида въ запаянной трубкѣ. Онъ представляетъ подвижную жидкость, удѣльнаго вѣса 1,440 при  $16^\circ$ , которая затвердѣвая кристаллизуется длинными прозрачными иглами, похожими на селитру. Кристаллы плавятся при  $14,8^\circ$  и кипятъ при  $46,2^\circ$ . Поглощая незначительное количество влаги, они превращаются въ бѣлый волокнистый (такъ называемый) обыкновенный ангидридъ.

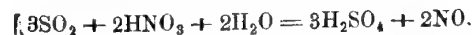
Сѣрный ангидридъ сильно дымится на воздухѣ и жадно поглощаетъ воду. Брошенный въ воду, онъ растворяется съ сильнымъ шипѣніемъ, образуя сѣрную кислоту:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2$ . Паръ его при пропусканіи черезъ накаленную трубку разлагается на  $\text{SO}_2$  и кислородъ.

Если въ сѣрномъ ангидридѣ растворить сѣру (сѣрный цвѣтъ) то выдѣляются голубыя капельки, застывающія въ малахитовидную массу. Это есть полоторная окись сѣры  $\text{S}_2\text{O}_3$ , строеніе которой, вѣроятно, выражается формулою  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{S} \diagdown \end{smallmatrix}$ . Нагреваніемъ она легко разлагается на  $\text{SO}_2$  и сѣру. Водой она разлагается на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  и сѣру. Въ дымящейся сѣрной кислотѣ растворяется съ голубымъ цвѣтомъ.

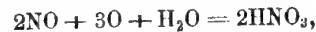
Сѣрная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сѣрная кислота издавна извѣстна и добывалась прежде накаливаніемъ желѣзнаго купороса  $\text{FeSO}_4$  (стр. 187). Она имѣетъ обширное техническое примѣненіе и добывается въ громадныхъ количествахъ почти исключительно по такъ называемому англійскому или камерному процессу. Процессъ этотъ основанъ на окисленіи сѣрнистаго ангидрида  $\text{SO}_2$  въ сѣр-

ную кислоту. Сѣру или желѣзный колчеданъ  $\text{FeS}_2$  обжигаютъ въ печахъ. Образовавшійся сѣрнистый газъ, вмѣстѣ съ воздухомъ, проводятъ въ рядъ пространныхъ камеръ, сдѣланныхъ изъ спаянныхъ свинцовыхъ листовъ (свинецъ не разѣдается сѣрной кислотой); кромѣ того, въ камеры впускается азотная кислота и водяной паръ. Взаимодействию этихъ веществъ, — сѣрнистаго ангидрида, воздуха, азотной кислоты и воды, перемѣшивающихся въ камерахъ, образуется сѣрная кислота, которая собирается на дно камеръ.

Происходящій въ камерахъ химическій процессъ весьма сложенъ и обуславливается количествами взаимодействующихъ веществъ и температурой. Проще всего его можно выразить слѣдующимъ образомъ. Азотная кислота въ присутствіи воды окисляетъ сѣрнистый ангидридъ въ сѣрную кислоту, превращаясь сама въ окись азота (NO):



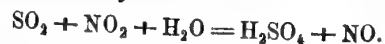
Окись азота, дѣйствіемъ кислорода воздуха (проникающаго въ камеры вмѣстѣ съ сѣрнистымъ газомъ) и паровъ воды снова превращается въ азотную (и азотистую) кислоту:



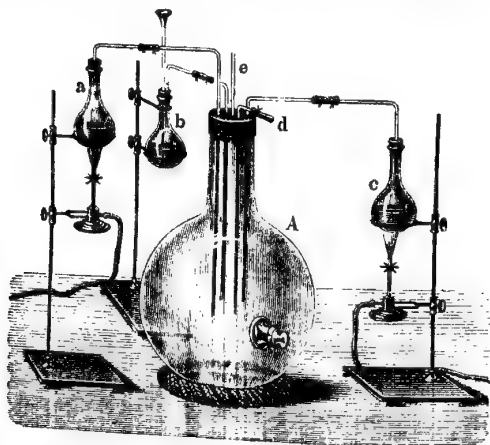
которая дѣйствуетъ на новое количество сѣрнистаго газа. Такимъ образомъ, по видимому, одно и то же количество азотной кислоты, въ присутствіи достаточнаго количества воздуха и воды, способно превращать неограниченное количество сѣрнистаго ангидрида въ сѣрную кислоту; окись азота (и другіе его окислы) при этомъ служатъ передателемъ кислорода. Однако въ дѣйствительности, вмѣстѣ съ окисью азота, образуются при этомъ процессѣ и небольшія количества закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$  и азота, которые уже не окисляются кислородомъ воздуха. Поэтому, для поддержанія реакціи, требуется постоянное прибавленіе, хотя и небольшого количества, азотной кислоты.

Камерный процессъ добыванія сѣрной кислоты весьма наглядно представляется въ слѣдующемъ лабораторномъ опытѣ (Фиг. 59). Большой стеклянный баллонъ А замѣняетъ свинцовую камеру; въ горло его, помощію пробки, вставлено нѣсколько стеклянныхъ трубочекъ для притока газовъ. Въ колбочкѣ а выдѣляютъ сѣрнистый ангидридъ, нагревая сѣрную кислоту со ртутью или съ мѣдными стружками. Колбочка b служитъ для полученія струи окиси азота NO; для этого мѣдныя стружки, содержащіяся въ колбочкѣ, обливаютъ нѣсколько разведенной азотной кислотой. Въ колбочкѣ c кипятятъ воду для образованія водяныхъ паровъ. Трубка e служитъ для притока воздуха, а трубка d для отвода азота и избытка газовъ. Окись азота, смѣшиваясь въ баллонѣ А съ воздухомъ, обра-

зуетъ съ кислородомъ его бурные пары двуокиси азота ( $\text{NO}_2$ ), которая въ присутствіи водяныхъ паровъ переводитъ сѣрнистый ангидридъ въ сѣрную кислоту:



Образовавшаяся окись азота ( $\text{NO}$ ) съ кислородомъ воздуха снова даетъ двуокись азота, которая окисляетъ новое количество сѣрнистаго ангидрида. Черезъ нѣкоторое время на днѣ баллона собирается



Фиг. 59.

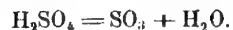
густая жидкость — сѣрная кислота. Если при этомъ опытѣ сначала не впускать водяныхъ паровъ, то взаимодѣйствіемъ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ , кислорода и влаги воздуха образуется соединеніе  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O.NO} \end{smallmatrix}$  называемое нитро-сульфоновой кислотой, которое отлагается на стѣнкахъ баллона въ видѣ блѣдно-сѣрыхъ кристалловъ. Эти кристаллы, называемые *камерными*, отлагаются также въ камерахъ при техническомъ производствѣ сѣрной кислоты, если бываетъ недостаточный притокъ водяныхъ паровъ. Избыткомъ воды кристаллы эти разлагаются на сѣрную кислоту и азотистую кислоту.

При нагреваніи они отдають воду и образуютъ ангидридъ  $\text{S}_2\text{O}_3 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$ , кристаллическое тѣло, перегоняющееся при  $360^\circ$  безъ разлагающагося.

Получаемая въ камерахъ сѣрная кислота, называемая *камерною*, показываетъ по ареометру Бо́ме не болѣе  $50^\circ$ , т. е. она имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,5 и содержитъ около 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 40% воды. Сгущеніе камерной кислоты производится сначала въ открытыхъ свинцовыхъ чренахъ,

гдѣ ее сгущаютъ до уд. вѣса 1,72 ( $60^\circ$  по Бо́ме). Дальнѣйшее удаленіе воды требуетъ болѣе высокой температуры, при которой уже свинецъ разѣдается кислотой; поэтому окончательное сгущеніе ея производится въ стеклянныхъ ретортахъ или въ платиновомъ кубѣ, пока температура кислоты не достигнетъ до  $320^\circ \text{C}$ .; при этомъ вода испаряется, а оставшаяся кислота сливается. Такая кислота, встрѣчающаяся обыкновенно въ продажѣ, носитъ названіе *англійской кислоты* или *купороснаго масла*. Она имѣетъ уд. вѣсъ 1,83 ( $66^\circ$  по Бо́ме) и содержитъ еще около 8 процентовъ воды и небольшое количество свинца и мышьяка. Если ее перегонять, то сначала переходитъ водная сѣрная кислота, а при  $330^\circ$  перегоняется почти безводная кислота, заключающая только 1,5% воды; она имѣетъ уд. вѣсъ 1,854 при  $0^\circ$ , или 1,842 при  $12^\circ$ , и кипитъ при  $330^\circ$ . Такая кислота, охлажденная до  $-35^\circ$ , выдѣляетъ бѣлые кристаллы, которые послѣ многократной кристаллизаціи плавятся при  $+10,5^\circ$ . Это есть совершенно безводная сѣрная кислота, имѣющая формулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если ее нагревать, то уже при  $40^\circ$  она начинаетъ выдѣлять бѣлые пары сѣрнаго ангидрида; она закипаетъ при  $290^\circ$ , температура затѣмъ повышается и при  $330^\circ$  перегоняется кислота съ 1,5% воды.

Эти данныя показываютъ, что сѣрная кислота уже при слабомъ нагреваніи разлагается или диссоциируетъ на  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые при охлажденіи снова соединяются. Это доказывается также плотностью пара, которая найдена  $= 21,5$ . Нормальная плотность, относящаяся къ  $0^\circ$ ,  $\frac{98}{2} = 49$ , найденная половинная плотность объясняется распаденіемъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на двѣ частицы  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



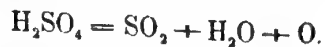
1 объемъ 1 об. 1 объемъ

Обыкновенная сѣрная кислота (англійская) представляетъ густую, тяжелую маслянистую жидкость. При охлажденіи до  $0^\circ$  она кристаллизуется въ видѣ большихъ шестигранныхъ призмъ, имѣющихъ составъ  $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O})$ ; кристаллы эти плавятся при  $+8,5^\circ$  и выдѣляютъ воду при  $205^\circ$ . Второй гидратъ сѣрной кислоты,  $\text{SO}_3\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,

отвѣчающій наибольшему сжатію, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,62 и отдаетъ воду при 195°.

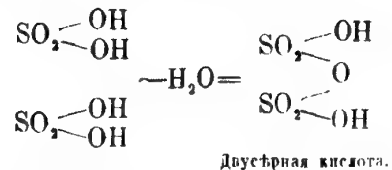
Сѣрная кислота обладаетъ большимъ сродствомъ къ водѣ; она жадно поглощаетъ влагу воздуха, почему и употребляется для высушиванія газовъ и для эксикаторовъ. Она смѣшивается съ водою съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, при чемъ замѣчается сжатіе, максимумъ котораго соответствуетъ второму гидрату. Сродство сѣрной кислоты къ водѣ столь велико, что она отнимаетъ элементы ея отъ веществъ, не заключающихъ воды въ готовомъ состояніи, образуя воду. Многія органическія вещества состоятъ изъ углерода, водорода и кислорода: отнимая отъ нихъ водородъ и кислородъ (элементы воды), останется углеродъ; поэтому сѣрная кислота обугливаетъ многія органическія вещества к. т. сахаръ, бумагу, древесину. Изъ спирта  $C_2H_5O$ , какъ мы видѣли, она образуетъ масляродный газъ  $C_2H_4$  (стр. 142).

Если пропускать пары сѣрной кислоты черезъ накаленный до красна кирпичъ, то она разлагается на сѣрный ангидридъ, воду и кислородъ:



На этомъ разложеніи основанъ техническій способъ добыванія кислорода; образуемый  $SO_2$  поглощаютъ водою и снова превращаютъ въ сѣрную кислоту. При нагреваніи многія вещества, к. т. сѣра, фосфоръ, уголь и нѣкоторые металлы (мѣдь, ртуть) раскисляютъ сѣрную кислоту въ сѣрный ангидридъ (ср. стр. 178). Сѣрная кислота растворяетъ почти всѣ металлы, образуя съ ними соли; только платина и свинецъ не измѣняются ею. Она представляетъ весьма сильную кислоту, которая способна вытѣснять почти всѣ другія кислоты изъ солей ихъ, почему она и употребляется для добыванія соляной, азотной и другихъ кислотъ. Сѣрная кислота двуосновна, заключаетъ два водяныхъ остатка и образуетъ два ряда солей. Изъ этихъ солей сѣрнобаріевая соль  $BaSO_4$  характеризуется полной нерастворимостью въ водѣ и кислотахъ, почему она и служитъ для обнаруженія и слѣдовъ сѣрной кислоты.

**Двусѣрная или пиросѣрная кислота  $H_2S_2O_7$ .** Если отъ двухъ частицъ сѣрной кислоты отнять одну частицу воды, то получится тѣло  $H_2S_2O_7$ . Образование и строеніе его могутъ быть выражены формулами:



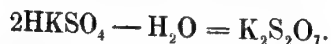
Заключая два водяныхъ остатка, тѣло это будетъ представлять двуосновную кислоту; кромѣ того, по способу образованія, это есть ангидридъ. Мы увидимъ, что почти всѣ многоосновныя кислоты, к. т. хромовая  $CrO_3(OH)_2$ , фосфорная  $PO(OH)_3$ , способны образовывать подобныя производныя, которыя называются *анидро-или пиро-кислотами*.

Двусѣрная кислота заключается въ дымящейся сѣрной кислотѣ, называемой также *морданузенской* и добываемой сухой перегонкою желѣзнаго купороса  $FeSO_4$ . Она представляетъ густую дымящуюся жидкость уд. вѣса = 1,9, которую можно разсматривать какъ растворъ сѣрнаго ангидрида въ сѣрной кислотѣ ( $H_2SO_4 + SO_2$ ). Если ее нагревать, то она выдѣляетъ сѣрный ангидридъ. При охлажденіи же ея выдѣляются бѣлые кристаллы *двусѣрной кислоты*  $H_2S_2O_7$ , которые плавятся при 35°. При нагреваніи двусѣрная кислота выдѣляетъ сѣрный ангидридъ; обратно она можетъ быть получена раствореніемъ ангидрида въ сѣрной кислотѣ. На этомъ и основано добываніе дымящейся сѣрной кислоты, которую можно разсматривать какъ растворъ  $SO_2$  или  $H_2S_2O_7$  въ сѣрной кислотѣ. При накаливаніи безвозвратнаго желѣзнаго купороса, образуются окись желѣза, двуокись и триокись сѣры ( $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$ ), которая, поглощаясь небольшимъ количествомъ воды, образуетъ дымящуюся кислоту.

Въ повѣйшее время, по способу Винклера, дымящуюся сѣрную кислоту добываютъ въ технику и слѣдующимъ образомъ: смѣсь  $SO_2$

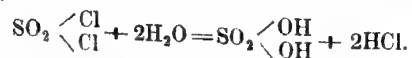
и  $O_2$ , получаемую накаливаниём сѣрной кислоты (стр. 186) и освобожденную от водянаго пара пропусканіемъ черезъ коксовую башню съ сѣрной кислотой, пропускаютъ черезъ накаленный платинированный аміантъ (стр. 179); образуемый при этомъ  $SO_2$  поглощаютъ сѣрной кислотой. Этимъ способомъ получаютъ совершенно чистую двусѣрную кислоту  $H_2S_2O_7$ , представляющую бѣлую кристаллическую массу.

Двусѣрная кислота жадно соединяется съ водою, образуя сѣрную кислоту. Соли ея,  $Me_2S_2O_7$ , образуются нагреваніемъ кислыхъ солей сѣрной кислоты:

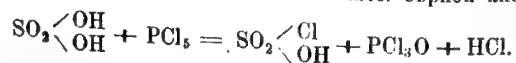


При дальнѣйшемъ накаливаніи онѣ распадаются на  $SO_2$  и среднія соли сѣрной кислоты.

**Хлорангидриды сѣрной кислоты.** Хлорангидридами называются тѣла, происходящія отъ гидратовъ замѣщеніемъ водянаго остатка хлоромъ; обратно дѣйствіемъ воды хлорангидриды образуютъ кислоты:



Общій способъ образованія хлорангидридовъ состоитъ въ дѣйствіи пятихлористаго фосфора на кислоты. Сѣрная кислота содержитъ два водяныхъ остатка, поэтому она способна давать два хлорангидрида. **Первый хлорангидридъ** сѣрной кислоты  $SO_2 \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$  получается дѣйствіемъ 1 частицы  $PCl_5$  на 1 част. сѣрной кислоты.



Удобнѣе его добываютъ пропуская черезъ сѣрную кислоту (3 молек.) хлоръ и приливая понемногу треххлористаго фосфора  $PCl_3$  (1 молек.) Онъ образуется также соединеніемъ сѣрнаго ангидрида  $SO_2$  съ хлороводородомъ, и если пропускать сухой  $HCl$  черезъ двусѣрную кислоту:  $S_2O_7H_2 + HCl = SO_4H_2 + SO_3HCl$ . Безцвѣтная, сильно дымящаяся жидкость, которая кипитъ при  $152^\circ$ . Соль хлоросульфоновой кислоты  $SO_2 \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown OK \end{smallmatrix}$  образуется прямымъ соединеніемъ сѣрнаго ангидрида  $SO_2$  съ хлористымъ калиемъ  $KCl$ .

**Второй хлорангидридъ**  $SO_2 \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$  или **хлористый сульфуритъ** получается дѣйствіемъ  $PCl_5$  на  $SO_2$  и нагреваніемъ перваго ангидрида до  $180^\circ$ :  $2SO_3HCl = SO_2Cl_2 + SO_4H_2$ ; онъ образуется тоже прямымъ соединеніемъ  $SO_2$  съ  $Cl_2$  въ солнечномъ свѣтѣ. Силь-

но дымящаяся жидкость съ удушливымъ запахомъ, кипящая при  $77^\circ$ ; удѣльный вѣсъ ея = 1,66. Водою оба хлорангидрида разлагаются на сѣрную кислоту и хлороводородъ.

Хлористый тионилъ  $SOCl_2$ , упомянутый на стр. 181, можно разсматривать какъ хлорангидридъ сѣрнистой кислоты  $SO(OH)_2$ . Далѣе извѣстенъ еще хлорангидридъ двусѣрной кислоты  $S_2O_7Cl_2$ , жидкость кипящая при  $146^\circ$ .

#### Полиіонновыя кислоты.

$H_2S_2O_3$	Сѣрноватистая кислота.
$H_2S_2O_6$	Дитіоновая кислота.
$H_2S_3O_6$	Тритіоновая кислота.
$H_2S_4O_6$	Тетраіоновая кислота.

Общій химическій характеръ этихъ кислотъ лучше всего выражается слѣдующими формулами строенія. Принимаютъ, что онѣ

заключаютъ одну (или двѣ) общую имъ группу  $SO_3H$  или  $-SO_2-OH$ , въ которой одно сродство сѣры не насыщено. Эта группа, называемая группою *сульфо*, входитъ въ составъ органическихъ сульфокислотъ и соответствуетъ углеродной кислотной группѣ  $CO_2H$  (карбоксилу). Отъ нее производятся также выше разсмотрѣнныя кислоты сѣры:

$HO.SO_2.OH$	$O \begin{smallmatrix} \diagup SO_2.OH \\ \diagdown SO_2.OH \end{smallmatrix}$	$H.SO_2.OH$
Сѣрноватистая к.	Двусѣрная к.	Сѣрнистая к.

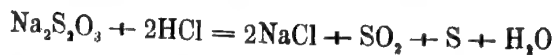
Полиіонновыя же кислоты выражаются слѣдующими формулами:

$HS.SO_3H$	$\begin{smallmatrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{smallmatrix}$	$S \begin{smallmatrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{smallmatrix}$
Сѣрноватистая к.	Дитіоновая к.	Тритіоновая к.
	$S_2 \begin{smallmatrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{smallmatrix}$	
	Тетраіоновая к.	

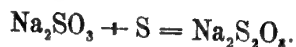
Послѣднія двѣ кислоты можно разсматривать какъ происходящія изъ сѣрнистыхъ водородовъ  $SH_2$  и  $S_2H_2$ , черезъ замѣщеніе обоихъ водородовъ группами сульфо. Въ сѣрноватистой кислотѣ замѣненъ только одинъ водородъ сѣрводорода; а дитіоновая кислота происходитъ прямымъ соединеніемъ двухъ группъ сульфо свободными сродствами сѣры.

**Сѣрноватистая кислота**  $H_2S_2O_3$  или **тіосѣрная кислота**  $SO_2 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown SH \end{smallmatrix}$ . Ее слѣдуетъ разсматривать какъ сѣрную кислоту, въ которой кислородъ одного водянаго остатка за-

мѣщенъ сѣрокъ. Въ свободномъ состояніи она неизвѣстна, такъ какъ при выдѣленіи изъ солей ея болѣе крѣпкими кислотами она тотчасъ распадается на сѣрнистый ангидридъ, сѣру и воду:

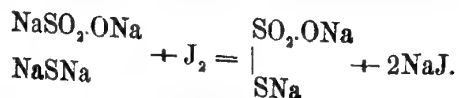


Соли ея (калія и натрія), имѣющія техническое примѣненіе, образуются кипяченіемъ раствора сѣрнистыхъ солей съ сѣрою:



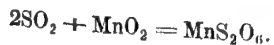
При этомъ сѣрнистая кислота прямо присоединяетъ атомъ сѣры, подобно тому какъ присоединяя кислородъ она прямо переходитъ въ сѣрную кислоту.

Весьма интересно образованіе сѣрноватистой кислоты при дѣйствіи іода на смѣсь сѣрнисто-натріевой соли и сѣрнистаго натрія:



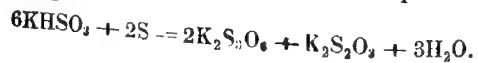
Реакція эта прямо указываетъ строеніе. Обратно сѣрноватистая соль дѣйствіемъ амальгамы натрія распадается на  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Дитіоновая кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  существуетъ только въ водномъ растворѣ; при сгущеніи ея подъ воздушнымъ насосомъ она распадается на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_2$ . Марганцовая соль ея получается при дѣйствіи сѣрнистаго ангидрида на перекись марганца размѣшанный въ водѣ:

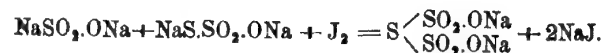


Марганцовую соль превращаютъ въ баріевую при помощи ѣдкаго барита, а баріевую соль для полученія свободной кислоты разлагаютъ сѣрной кислотой.

Тритіоновая кислота  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  въ свободномъ состояніи также неизвѣстна. Соли ея образуются, если кислыя сѣрнистокислыя соли кипятить съ сѣрою:

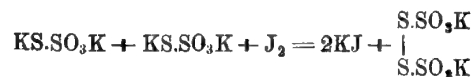


Весьма интересно образованіе натріевой соли при дѣйствіи іода на смѣсь сѣрноватисто-и сѣрнисто-натріевой соли:



Выдѣленная изъ солей тритіоновая кислота распадается на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}$ .

Тетратіоновая кислота  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$ . Соли ея получаютъ при дѣйствіи іода на сѣрноватистыя соли:

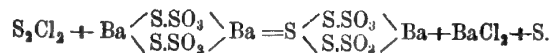


При сгущеніи воднаго раствора свободной кислоты, она распадается на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  и  $2\text{S}$ .

Пентатіоновая кислота  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{15}$ , получаемая при пропускании сѣроводорода черезъ водный растворъ сѣрнистаго ангидрида:



а также дѣйствіемъ  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  на сѣрноватисто-баріевую соль:

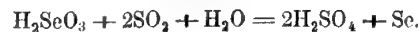


По новѣйшимъ изслѣдованіямъ не существуетъ.

#### Кислородныя соединенія селена и теллура.

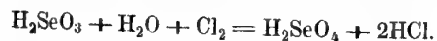
$\text{SeO}_2$	$\text{H}_2\text{SeO}_3$
Двуокись селена	Селенистая кислота.
$(\text{SeO}_3)$	$\text{H}_2\text{SeO}_4$
Триокись селена	Селеновая кислота.

Селенистый ангидридъ  $\text{SeO}_2$  получается сжиганіемъ селена, и представляетъ бѣлую кристаллическую массу, которая съ водою даетъ селенистую кислоту  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Последняя получается также раствореніемъ селена въ крѣпкой азотной кислотѣ и образуетъ бѣлые призматическіе кристаллы, которые при нагреваніи разлагаются на ангидридъ и воду. Въ водномъ растворѣ селенистая кислота возстановляется сѣрнистымъ ангидридомъ, при чемъ селенъ выдѣляется въ видѣ бурого порошка:



Подобнымъ же образомъ селенистая кислота возстановляется многими металлами.

**Селеновая кислота**  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  образуется при дѣйствіи хлора на водный раствор селенистой кислоты:



Растворъ можетъ быть сгущенъ до удѣльнаго вѣса 2,6, представляетъ тогда маслянистую жидкость, похожую на купоросное масло, и содержитъ 95%  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Если растворъ нагрѣть выше  $280^\circ$ , то селеновая кислота разлагается на  $\text{SeO}_2$ , O и  $\text{H}_2\text{O}$ . Ангидридъ селеновой кислоты еще не полученъ.

Теллуристия соединения вполне сходны съ селенистыми. **Теллуристый ангидридъ**  $\text{TeO}_2$ , получаемый сжиганіемъ теллура, есть бѣлая кристаллическая масса, почти нерастворимая въ водѣ. **Теллуристая кислота**  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  образуется раствореніемъ теллура въ крѣпкой азотной кислотѣ и осаждается изъ этого раствора водою, въ видѣ бѣлой аморфной массы. При нагрѣваніи она легко распадается на  $\text{TeO}_2$  и воду.

Если теллуръ или теллуристия соли сплавить съ селитрою, то образуется калиевая соль **теллуровой кислоты**  $\text{K}_2\text{TeO}_4$ . Выдѣленная изъ соли кислота кристаллизуется большими призмами, имѣющими составъ  $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы эти на воздухѣ выветриваются, распаваясь въ бѣлый порошокъ  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ . При нагрѣваніи безводная теллуровая кислота теряетъ воду и даетъ ангидридъ  $\text{TeO}_3$  — въ видѣ желтой, нерастворимой въ водѣ массы, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи распадается на  $\text{TeO}_2$  и кислородъ.

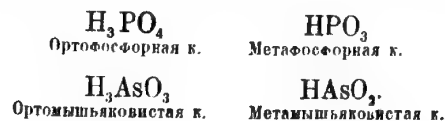
Какъ видно изъ предъидущаго, сродство кислорода, наибольшее для сѣры, уменьшается для селена и теллура: высшія кислородныя соединения селена и теллура легко отдають кислородъ; сѣрнистая кислота возстановляетъ теллуристую и селенистую кислоты, отнимая у нихъ кислородъ. Подобнымъ образомъ кислородъ способенъ выдѣлять изъ водородистыхъ соединений сѣры, селена и теллура эти элементы. Поэтому сродство элементовъ группы сѣры къ водороду, какъ и къ кислороду, уменьшается съ повышеніемъ атомнаго вѣса. вмѣстѣ съ тѣмъ уменьшается также кислотность: теллуровая кислота менѣе сильна, чѣмъ сѣрная и проявляетъ даже слегка свойства основнаго гидрата.

### 3. Кислородныя соединения элементовъ группы азота.

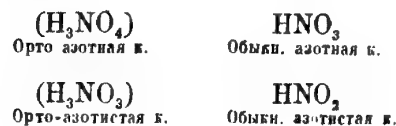
Галоиды хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ водородистыя соединения и кислоты съ однимъ паемъ водорода. Элементы группы сѣры соединяются съ 2-мя паями водорода и даютъ двусосновныя кислоты, а элементы азотъ, фосфоръ и мышьякъ, соединяющіеся съ 3 H, образуютъ кислоты содержащія также три пая водорода:



Трехосновныя кислоты (съ 3-мя паями водорода), называемыя **ортокислотами** или **нормальными** (в. т. фосфорная, мышьяковая, сурьмяная) способны черезъ отнітіе одной частицы воды давать одноосновныя кислоты съ однимъ паемъ водорода, называемыя **метакислотами**.



Эти метакислоты для фосфора и мышьяка менѣе постоянны, чѣмъ ортокислоты, въ которыя онѣ легко переходятъ присоединя одну частицу воды. Для азота же наоборотъ ортокислоты менѣе постоянны; онѣ неизвѣстны въ свободномъ состояніи, но существуютъ только въ видѣ нѣкоторыхъ солей. Обыкновенныя же кислоты и соли азота относятся къ мета-ряду и содержатъ только одинъ атомъ водорода:



1) Кислородные соединения азота.



Азотная кисл.



Азотный ангидридъ.



Азотистая кисл.



Азотистый ангидридъ.



Азотноватистая к.



Закись азота.

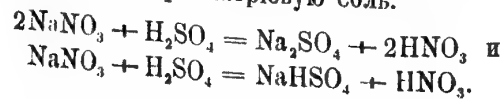
Кромѣ этихъ соединений существуютъ еще  $\text{N}_2\text{O}_4$ , смѣшанный ангидридъ азотной и азотистой кислоты, — и окиселъ NO не дающій соответствующей кислоты:

Строеніе этихъ соединений можно выразить формулами:



**Азотная кислота**  $\text{HNO}_3 = \text{NO}_2\text{OH}$ . Въ природѣ азотная кислота встрѣчается только въ видѣ солей калия, натрія и кальція (селитры), образующихся при гниеніи азотистыхъ органическихъ веществъ въ присутствіи щелочей; иногда она встрѣчается въ воздухѣ, особенно послѣ грозы, въ видѣ амміачной соли. Она образуется, хотя въ маломъ количествѣ, если черезъ влажный воздухъ пропускать электрическія искры.

Для полученія азотной кислоты, соли ея перегоняютъ съ сѣрной кислотой; послѣдняя вытѣсняетъ азотную кислоту и образуетъ сѣрнонатріевую соль:



Требуется брать количества изображаемыя вторымъ уравненіемъ; при меньшемъ количествѣ сѣрной кислоты реакція требуетъ болѣе высокой температуры, при которой образовавшаяся азотная кислота отчасти разлагается.

Чистая безводная азотная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, слабо дымящуюся на воздухѣ; удѣльный вѣсъ ея  $= 1,54$ . Будучи охлаждена до  $-40^\circ$ , она застываетъ въ кристаллическую массу. Безводная кислота легко претерпѣваетъ частное разложеніе (подобно сѣрнокислотѣ) на воду, кислородъ и двуокись азота  $\text{NO}_2$  — газбурого цвѣта; потому-то она бурѣетъ на солнечномъ свѣтѣ. Она улетучивается уже при средней температурѣ и кипитъ при  $86^\circ$ . Первые порціи перегона желтаго цвѣта и содержатъ нѣсколько двуокиси азота. Полное разложеніе азотной кислоты на двуокись азота, кислородъ и воду происходитъ, если пары ея пропускать черезъ нагрѣтый трубки:

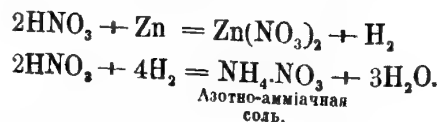


Съ водою азотная кислота смѣшивается. Если перегонять разведенный растворъ ея, то сначала переходитъ почти чистая вода и температура жидкости постепенно повышается до  $121^\circ$ ; тогда перегоняется растворъ, содержащій около 68%  $\text{HNO}_3$  и имѣющій удѣльный вѣсъ  $= 1,42$  при  $15^\circ$ . Это есть обыкновенная продажная азотная кислота. Перегоняя ее съ 5-ю объемами сѣрной кислоты, получаютъ почти безводную азотную кислоту, которую легко освободить отъ растворенной въ ней двуокиси азота  $\text{NO}_2$ , пропуская черезъ нее струю воздуха.

Обыкновенно ангидриды кислотъ кипятъ ниже самихъ кислотъ ( $\text{SO}_3$  летучее чѣмъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Болѣе высокая температура кипѣнія водной азотной кислоты, въ сравненіи съ безводной, объясняется поэтому вѣроятно тѣмъ, что въ растворѣ существуетъ гидратъ  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , т. е. нормальная азотная кислота  $\text{H}_3\text{NO}_4$ . Однако кипящій при  $121^\circ$  растворъ содержитъ нѣсколько больше воды, чѣмъ соответствуетъ этому гидрату.

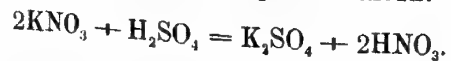
Азотная кислота представляетъ сильный окислитель. Она окисляетъ всѣ элементы, за исключеніемъ хлора, брома, платины, золота и нѣкоторыхъ другихъ металловъ.

Такъ іодъ, сѣра, фосфоръ, уголь переводятся азотной кислотой въ кислоты, а металлы въ окислы. Многія низшія степени окисленія переводятся ею въ высшія; при этомъ азотная кислота раскисляется и переходитъ въ низшія степени окисленія азота, въ двуокись или окись. Нѣкоторыя тѣла раскисляютъ азотную кислоту даже въ амміакъ  $\text{NH}_3$ . Если, напримѣръ, бросить цинкъ въ азотную кислоту, то цинкъ растворяется, однако водорода не выделяется, — какъ это обыкновенно происходитъ при раствореніи металловъ въ кислотахъ. Выдѣленный цинкомъ водородъ прямо дѣйствуетъ въ *состояніи выдѣленія* на избытокъ азотной кислоты и переводитъ ее въ амміакъ; поэтому въ растворѣ, кромѣ азотно-цинковой соли, получается еще и азотно-амміачная соль:



Такое возстановленіе азотной кислоты происходитъ гораздо легче въ щелочномъ растворѣ; амальгама натрія, или алюминій и цинкъ съ жѣдеимъ натромъ вполне превращаютъ азотную кислоту въ амміакъ. При раствореніи олова въ азотной кислотѣ, кромѣ амміака, образуется также небольшое количество гидроксилamina  $\text{NH}_2\text{OH}$  (стр. 116).

Азотная кислота, содержащая много окисловъ азота, преимущественно двуокись азота, имѣетъ красно-желтый цвѣтъ и выделяетъ на воздухѣ красныя пары. Такая кислота называется красной дымящейся азотной кислотой. Она получается перегонкою двухъ частицъ селитры съ одной частицею сѣрной кислоты:

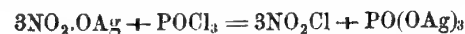


Для совершенія этой реакціи требуется довольно высокая температура, разлагающая часть азотной кислоты на двуокись азота  $\text{NO}_2$ , которая растворяется въ перегнавшейся азотной кислотѣ. Дымящаяся азотная кислота обладаетъ весьма сильными окислительными свойствами.

Она имѣетъ уд. вѣсъ 1,5 до 1,54 и застываетъ при  $-40^\circ$  въ красную массу.

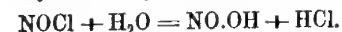
Царской водкой называется смѣсь азотной кислоты (1 объемъ) съ вѣрпкой соляной кислотой (3 объема); она представляетъ еще болѣе сильный окислитель чѣмъ азотная кислота. Она способна окислять и растворять золото и платину, которыя азотной и соляной кислотой въ отдѣльности, а также и другими кислотами, не измѣняются. Окислительное дѣйствіе этой смѣси зависитъ отъ присутствія растворенныхъ въ ней свободного хлора и хлоридовъ азота  $\text{NO}_2\text{Cl}$  и  $\text{NOCl}$ . Эти тѣла можно разсматривать какъ хлорангидриды (стр. 188) азотной и азотистой кислотъ.

Хлористый азотилъ  $\text{NO}_2\text{Cl}$  и бромистый азотилъ  $\text{NO}_2\text{Br}$  получаютъ при дѣйствіи хлора или брома на двуокись азота  $\text{NO}_2$ . Первое тѣло получено также по общему способу образованія хлорангидридовъ, т. е. дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора или хлорокиси фосфора  $\text{POCl}_3$  на азотную кислоту, или лучше на ея сербраную соль:



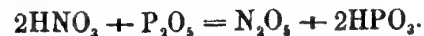
Это есть желтоватая жидкость, кипящая при  $+5^\circ$  и не застывающая при  $-30^\circ$ . Съ водою хлористый азотилъ снова образуетъ азотную кислоту и  $\text{HCl}$ .

Хлористый нитрозилъ  $\text{NOCl}$  есть желтокрасный газъ, сгущающійся только при сильномъ охлажденіи. Онъ получается также прямымъ соединеніемъ  $\text{NO}$  (2 объема) съ хлоромъ (1 объемъ). Съ водою даетъ азотистую кислоту и  $\text{HCl}$ :

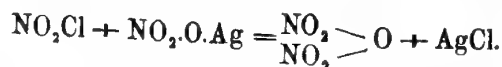


$\text{NOCl}$  съ многими хлористыми металлами образуетъ кристаллическія, весьма постоянныя соединенія. Соединеніе съ хлористымъ оловомъ  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$  получается пропусканіемъ паровъ царской водки черезъ  $\text{SnCl}_4$  и образуетъ большіе желтые кристаллы.

Азотный ангидридъ  $\text{N}_2\text{O}_5$  получается дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) на азотную кислоту, при низкой температурѣ:

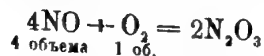


Фосфорный ангидридъ прямо отнимаетъ отъ азотной кислоты элементы воды и переходитъ въ метафосфорную кислоту. Далѣе азотный ангидридъ образуется также дѣйствіемъ хлористаго азотила на азотно-серебряную соль,—реакція, которая прямо указываетъ строеніе ангидрида:

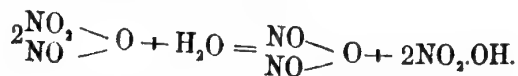


Азотный ангидридъ образуетъ безцвѣтныя призмы, плавится при 30° и кипитъ при 47°. Онъ легко разлагается на  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{O}$ , и взрываетъ часто самопроизвольно. Съ водою ангидридъ образуетъ азотную кислоту, выделяя при этомъ большое количество тепла.

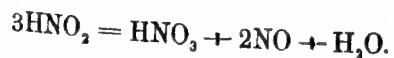
Азотистый ангидридъ  $\text{N}_2\text{O}_3$  образуется прямымъ соединеніемъ 4 об. окиси азота и 1 об. кислорода:



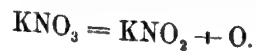
или дѣйствіемъ небольшого количества холодной воды на жидкую двуокись азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



Это есть темно-синяя жидкость, которая кипитъ при 0°, распаваясь при этомъ отчасти на  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ ; газы эти при охлажденіи снова даютъ ангидридъ. Съ небольшимъ количествомъ холодной воды ангидридъ смѣшивается, образуя, вѣроятно, азотистую кислоту  $\text{HNO}_2$ ; избыткомъ же воды онъ разлагается на окись азота и азотную кислоту:



Азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  въ свободномъ состояніи не известна. Соли ея получаютъ прокаливаніемъ азотныхъ солей:



Реакція облегчается, если въ плаву прибавить свинцу, который отнимаетъ одинъ атомъ кислорода.

Если къ азотистымъ солямъ прибавить сѣрной кислоты, то выделяется бурый газъ, заключающій азотистый ангидридъ,  $\text{NO}_2$  и окись азота  $\text{NO}$ . Можно представить, что освобожденная азотистая кислота распадается на воду и ангидридъ, который въ свою очередь разлагается на  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ . Подобные бурные пары получаются, если дѣйствовать азотною кислотою на крахмалъ или на мышьяковистый ангидридъ ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Пары эти, при охлажденіи, сгущаются въ жидкость, которая при средней температурѣ имѣетъ зеленый цвѣтъ и, вѣроятно, состоитъ изъ смѣси  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ . При слабомъ нагреваніи зеленая жидкость выделяетъ пары, которые сгущаются въ голубую жидкость, состоящую преимущественно изъ азотистаго ангидрида.

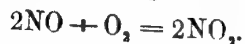
Азотистая кислота, выдѣленная въ растворѣ и продукты ея распада  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , представляютъ сильныя окислители и выделяютъ іодъ изъ іодистыхъ солей. Въ другихъ же случаяхъ замѣчается восстановляющее дѣйствіе; такъ, подкисленный красный растворъ марганцовокалиевой соли обезцвѣчивается отъ азотистыхъ солей.

Двуокись азота  $\text{NO}_2$  и такъ называемый азотноватый ангидридъ  $\text{N}_2\text{O}_4$ , представляютъ собственно два различныхъ тѣла. Тѣло  $\text{N}_2\text{O}_4$  существуетъ только при низкихъ температурахъ и претерпѣваетъ при нагреваніи медленное постепенное разложеніе на простыя частицы  $\text{NO}_2$ , которые при охлажденіи снова даютъ тѣло  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ интереснымъ случаемъ диссоціаціи, происходящимъ уже при средней температурѣ. Тѣло  $\text{N}_2\text{O}_4$  безцвѣтно, а  $\text{NO}_2$  окрашено въ краснобурый цвѣтъ; поэтому съ повышеніемъ температуры, по мѣрѣ диссоціаціи сложной частицы  $\text{N}_2\text{O}_4$ , появляется все болѣе и болѣе темное окрашиваніе. Азотноватый ангидридъ при средней температурѣ представляетъ желтоватую жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,45. Будучи охлажденъ до  $-20^\circ$ , онъ застываетъ въ безцвѣтную кристаллическую массу, которая плавится при  $-12^\circ$  въ безцвѣтную жидкость.

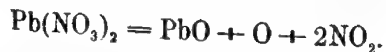
При 0°, вследствие начинающейся диссоциации, жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ, который съ повыше-  
ніемъ температуры дѣлается все болѣе темнымъ. Около  
25° жидкость закипаетъ и превращается въ желто-бурый  
паръ, цвѣтъ котораго, при нагрѣваніи, становится еще  
темнѣе.

Теоретическая плотность пара соединенія  $N_2O_4$  (съ частичнымъ  
вѣсомъ 92) = 46, а плотность пара  $NO_2$  (46) будетъ 23. При тем-  
пературѣ кипѣнія (26°) плотность пара жидкаго тѣла найдена  
была = 38; изъ этого вычисляется, что при этой температурѣ рас-  
паденію подвергалось около 20 процентовъ сложныхъ частицъ  $N_2O_4$ .  
Слѣдовательно, мы должны заключить, что диссоціія азотнватаго  
ангидрида начинается уже въ жидкомъ состояніи, что и подтверж-  
дается появляющимся уже при 0° желтымъ окрашиваніемъ жидко-  
сти. Подобное распаденіе уже въ жидкомъ состояніи претерпѣваетъ,  
какъ мы видѣли (стр. 185), также сѣрная кислота. Съ повышеніемъ  
температуры плотность паровъ азотнватаго ангидрида постепенно  
уменьшается и наконецъ при 150° дѣлается постоянной и равняет-  
ся 23. Тогда имѣется полное разложеніе сложныхъ частицъ  $N_2O_4$   
на простыя частицы  $NO_2$ ; вѣсѣтъ съ тѣмъ густота окрашиванія па-  
ровъ при этой температурѣ достигаетъ своего максимума.

Двуокись азота образуется при смѣшеніи 2 объемовъ  
окси азота и 1 объема кислорода:

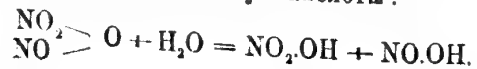


Она получается удобнѣе всего накаливаніемъ сухой  
азотно-свинцовой соли, которая распадается по уравне-  
нію:

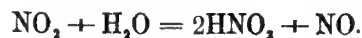


Выдѣляемые пары спущаются въ охлаждаемомъ прием-  
никѣ въ жидкій  $N_2O_4$ .

Различный частичный составъ двуокиси азота, при  
низкихъ и высокихъ температурахъ, обнаруживается так-  
же при ея химическихъ реакціяхъ. Мы видѣли, что при  
дѣйствіи небольшого количества холодной воды, жидкая  
двуокись азота разлагается на азотистый ангидридъ и  
азотную кислоту (стр. 198). При избыткѣ же холодной  
воды, а также дѣйствіемъ ждкихъ щелочей, она разла-  
гается на азотную и азотистую кислоты:



Эти двѣ реакціи ясно показываютъ, что жидкая дву-  
окись азота  $N_2O_4$  представляетъ смѣшанный ангидридъ  
азотной и азотистой кислотъ, подобно тому, какъ тѣло  
 $Cl_2O_4$  есть смѣшанный ангидридъ хлорноватой и хлори-  
стой кислотъ (стр. 173)\*). Съ теплою же водою двуокись  
азота разлагается на азотную кислоту и окись азота:



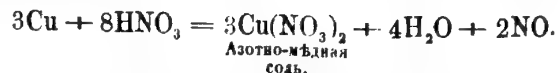
Двуокись азота обладаетъ сильно окислительными  
свойствами, многія тѣла стараютъ въ ея паряхъ; изъ  
іодистаго водорода она выдѣляетъ свободный іодъ.

Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ двуокись азота раство-  
ряется и образуетъ кристаллическое соединеніе  $SO_3.NO_2.H$ ,  
строеніе котораго выражаютъ формулою  $SO_3 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ O.NO \end{smallmatrix}$ .  
Эти же кристаллы, называемые *камерными*, образуются  
при добываніи сѣрной кислоты по камерному процессу,  
взаимодѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида и окисловъ  
азота, при недостаткѣ водяныхъ паровъ (см. стр. 184).  
Водою это кристаллическое соединеніе, называемое *нитро-  
сульфоновою кислотою*, разлагается на сѣрную и азоти-  
стую кислоты. Съ ангидридомъ сѣрной кислоты двуокись  
азота образуетъ соединенія  $SO_3.NO_2$  и  $2SO_3.N_2O_3$ .

Окись азота  $NO$  образуется при дѣйствіи многихъ ме-  
талловъ на нѣсколько разведенную азотную кислоту. Для  
полученія ея, мѣдныя стружки обливаютъ водою и при-  
бавляютъ затѣмъ азотной кислоты; операцию произво-

\*) По способности двуокиси азота давать съ водою кислотный  
растворъ, она названа была азотноватой кислотою или азотнова-  
тымъ ангидридомъ, такъ какъ полагали, что получаемая изъ нея  
кислота, по содержанію въ ней кислорода, занимаетъ среднее по-  
ложеніе между азотной и азотистой кислотами—подобно тому какъ  
хлорноватая кислота стоитъ между хлорной и хлористой кислота-  
ми. По доказанной ошибочности этого мнѣнія, необходимо измѣ-  
нить это неправильное названіе.

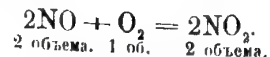
дять въ приборѣ, употребляемомъ для приготовления водорода (ср. стр. 17):



Реакція происходитъ уже на холоду. Выдѣляется безцвѣтный газъ, который однако на воздухѣ тотчасъ бурѣетъ, вслѣдствіе образованія съ кислородомъ воздуха двуокиси азота  $\text{NO}_2$ . По вытѣсненіи всего воздуха изъ прибора, служащаго для полученія окиси азота, т. е. когда выдѣляющійся газъ сдѣлается безцвѣтнымъ, его собираютъ надъ водою.

Окись азота есть безцвѣтный газъ съ удѣл. вѣсомъ 15 ( $\text{H} = 1$ ) или 1,039 (воздухъ = 1), который считался несгущаемымъ. Въ водѣ онъ весьма мало растворяется, но легко въ растворѣ солей закиси желѣза, при чемъ растворъ окрашивается въ темно-красный цвѣтъ. Заключая 57% кислорода, окись азота способна поддерживать горѣніе нѣкоторыхъ тѣлъ, но разьединеніе азота и кислорода происходитъ только при энергическихъ реакціяхъ. Зажженный фосфоръ продолжаетъ горѣть въ закиси азота яркимъ свѣтомъ, но другія горючія тѣла, в. т. сѣра и уголь, въ немъ потухаютъ. Если въ цилиндръ, наполненный окисью азота, влить нѣсколько капель сѣрнистаго углерода ( $\text{CS}_2$ ), жидкости весьма летучей, и поднести пламя, то смѣсь паровъ сѣроуглерода и окиси азота сгораетъ весьма яркимъ пламенемъ; сѣра и углеродъ окисляются при этомъ кислородомъ окиси азота.

Съ кислородомъ окись азота тотчасъ образуетъ бурныя пары двуокиси азота:

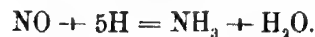


При меньшемъ количествѣ кислорода получается азотистый ангидридъ  $\text{N}_2\text{O}_3$  (стр. 198). Подобно тому какъ съ кислородомъ, окись азота соединяется также прямо съ хлоромъ; образуется хлористый азотиль  $\text{NOCl}$  (стр. 197) и тѣло  $\text{NOCl}_2$ , весьма мало еще изслѣдованное. При краснокалильномъ жарѣ окись азота раз

и N. Съ водородомъ, при слабомъ накаливаніи, она образуетъ воду и азотъ:



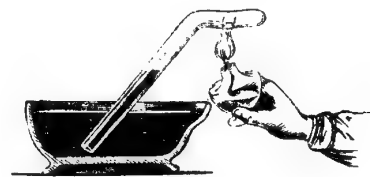
Смѣсь равныхъ объемовъ этихъ газовъ горитъ бѣлымъ пламенемъ. Если смѣсь окиси азота и водорода пропускать черезъ губчатую платину, то образуется амміакъ:



Частица окиси азота выражается формулою  $\text{NO} = \overset{\text{ш}}{\text{ш}}$  такъ какъ удѣльный вѣсъ газа равняется 15. Быть можетъ, что при низкихъ температурахъ частица окиси азота выражается удвоенною формулою  $\text{N}_2\text{O}_2$  или  $\text{ON}-\overset{\text{ш}}{\text{ш}}\text{NO}$ , подобно тому какъ двуокись азота  $\text{NO}_2$  образуетъ частицы  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

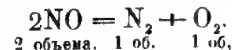
Окись азота  $\text{NO}$ , двуокись  $\text{NO}_2$  и  $\text{ClO}_2$  представляютъ, по видимому, аномалію относительно общихъ правилъ атомности. Обыкновенно атомность элементовъ мѣняется изъ четной въ четную, а изъ нечетной въ нечетную. Азотъ обыкновенно является трех- и пяти-атомнымъ; однако въ вышеприведенныхъ соединеніяхъ онъ, по видимому, дву- и четырех-атоменъ. Такое исключительное содержаніе азота объясняется, до нѣкоторой степени, тѣмъ положеніемъ, которое азотъ занимаетъ въ періодической системѣ элементовъ.

Анализъ окиси азота можетъ быть произведенъ слѣдующимъ образомъ. Въ изогнутую трубку, наполненную ртутью, вводятъ газъ и кусочекъ металлическаго калия, который нагрѣваютъ лампочкой (фиг. 60); калий соединяется съ кислородомъ окиси азота, выдѣляя азотъ въ свободномъ состояніи.

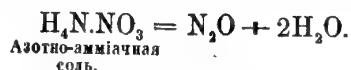


Фиг. 60.

Объемъ выдѣленнаго азота равняется половинѣ объема взятой окиси азота, что и выражается формулою  $\text{NO}$ :

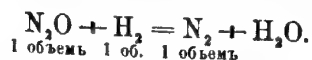


**Закись азота**  $N_2O$  образуется при дѣйствіи цинка на разведенную холодную азотную кислоту. Удобнѣе же она получается накаливаніемъ сухой азотно-амміачной соли, которая прямо распадается на воду и закись азота:



Закись азота есть безцвѣтный газъ съ сладковатымъ вкусомъ; уд. вѣсъ его = 1,52 (воздухъ = 1) или 22 ( $H = 1$ ), соотвѣтственно молекулярной формулѣ  $N_2O = 44$ . Въ холодной водѣ онъ растворяется довольно легко (1 ч. воды растворяетъ при  $0^\circ$  1,305 объема газа), поэтому его слѣдуетъ собирать надъ теплою водою. При охлажденіи до  $-88^\circ$ , или же подъ давленіемъ 30 атмосферъ при  $0^\circ$ , закись азота сгущается въ безцвѣтную жидкость удѣльнаго вѣса 0,937. Испаряясь на воздухъ, жидкость охлаждается до  $-100^\circ$  и застываетъ въ кристаллическую снѣжную массу. Если же жидкую закись азота заставить испаряться подъ колоколомъ воздушнаго насоса, то она охлаждается до  $-140^\circ$ ; это есть самая низкая температура, достигаемая искусственнымъ путемъ.

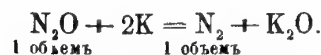
Хотя закись азота содержитъ гораздо меньше кислорода, чѣмъ окись азота, однако вслѣдствіе легкой разлагаемости ея на азотъ и кислородъ, она гораздо легче поддерживаетъ горѣніе многихъ тѣлъ, чѣмъ окись азота. Тлѣющая лучина загорается въ ней какъ въ кислородѣ: фосфоръ горитъ въ ней яркимъ пламенемъ. Однако пламя сѣры, выделяющее мало тепла, обыкновенно потухаетъ въ этомъ газѣ. Подобно газообразной закиси азота дѣйствуетъ и жидкая; кусочекъ раскаленного угля, брошенный на поверхность жидкой закиси азота, сгораетъ яркимъ свѣтомъ. Смѣсь равныхъ объемовъ закиси и водорода сильно взрываетъ подобно гремучему газу:



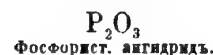
При накаливаніи закись азота разлагается на кислородъ и азотъ. Отъ кислорода она легко можетъ быть отличена тѣмъ, что не образуетъ съ окисью азота бурныхъ

паровъ, какъ это происходитъ при кислородѣ. При вдыханіи закись азота производитъ родъ опьяненія и накопецъ безчувственность; поэтому ее называли *веселящимъ газомъ*.

Объемный анализъ закиси азота можетъ быть произведенъ тѣми же приемами, какъ анализъ окиси азота, накаливая въ газѣ кусочекъ калия. При этомъ изъ взятаго объема закиси азота получается равный объемъ азота, что и выражается частичной формулою  $N_2O$ :



## 2) Кислородныя соединения фосфора.



Отъ ортофосфорной кислоты производятся слѣдующія ангидридо-кислоты (см. стр. 187):



Строеніе этихъ соединений можетъ быть выражено слѣдующими формулами:



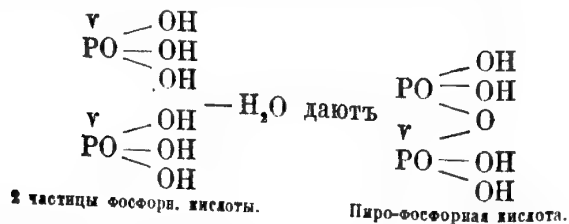
Въ фосфорноватистой кислотѣ два атома водорода связаны прямо съ фосфоромъ, а третій атомъ образуетъ съ кислородомъ водяной остатокъ. Этотъ водородъ, при

дѣйстви окисловъ, легко вымѣнивается металлами; фосфорноватистая кислота поэтому одноосновна. Фосфористая кислота заключаетъ два водяныхъ остатка, а одинъ водородъ связанъ въ ней съ фосфоромъ; она двуосновна. Фосфорная же кислота содержитъ три водяныхъ остатка и образуетъ три ряда солей.

Выдѣленіемъ изъ ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$  одной частицы воды образуется *метафосфорная* кислота — ангидридъ, проявляющій вмѣстѣ съ тѣмъ и характеръ одноосновной кислоты; такъ какъ онъ заключаетъ одинъ водяной остатокъ:

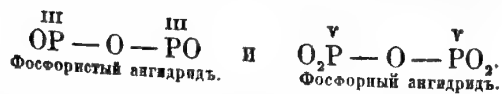


Если отъ двухъ частицъ ортофосфорной кислоты отнять одну частицу воды, происходитъ *пиро-или двуфосфорная* кислота (сравни дусѣрную кислоту):



Кислота эта, заключающая четыре водяныхъ остатка, является четырех-основной.

Наконецъ, черезъ полное выдѣленіе изъ двухъ частицъ фосфористой и фосфорной кислотъ всѣхъ водородовъ въ видѣ воды, происходятъ ихъ полныя ангидриды:



**Фосфорноватистая кислота  $H_3PO_2$ .** Если желтый фосфор кипятить въ крѣпкомъ растврѣ ѣдкой извести или ѣдкаго брита, то выдѣляется фосфористый водородъ (ср. стр. 121), а въ растврѣ остается фосфорноватистобариевая соль. Для полученія изъ нея свободной кисло-

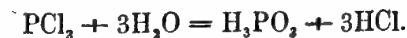
ты, барій выдѣляютъ сѣрной кислотой, а отцѣженную жидкость, заключающую фосфорноватистую кислоту, сгущаютъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса. Получается безцвѣтная густая жидкость, съ сильно кислой реакціей; при  $0^\circ$  она иногда кристаллизуется большими бѣлыми пластинками, которыя плавятся при  $17,4^\circ$ . При нагреваніи она пѣнится и разлагается на фосфористый водородъ и фосфорную кислоту:



Фосфорноватистая кислота способна легко присоединять кислородъ, превращаясь въ фосфорную кислоту; она дѣйствуетъ поэтому сильно восстанавливающимъ образомъ. Сѣрную кислоту она восстанавливаетъ въ сѣрнистый ангидридъ и даже въ сѣру; изъ растворовъ солей многихъ тяжелыхъ металловъ она выдѣляетъ металлы въ свободномъ состояніи; изъ мѣднаго купороса она осаждаетъ водородистую мѣдь  $Cu_2H_2$ .

Она одноосновна. Соли ея легко растворимы въ водѣ и въ водномъ растврѣ поглощаютъ кислородъ воздуха, превращаясь въ фосфорныя соли. При накаливаніи онѣ выдѣляютъ фосфористый водородъ и превращаются въ соли пирофосфорной кислоты; нѣкоторыя образуютъ также фосфористые металлы.

**Фосфористая кислота  $H_3PO_3$ .** образуется вмѣстѣ съ фосфорной кислотой при медленномъ окисленіи фосфора на влажномъ воздухѣ. Удобнѣе она получается разложениемъ трех-хлористаго фосфора водою:



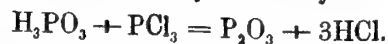
Выпаривая получаемый при этомъ растврѣ въ безвоздушномъ пространствѣ, получаютъ фосфористую кислоту, въ видѣ безцвѣтной кристаллической массы, которая легко растворяется въ водѣ и распыливается на воздухѣ. При слабомъ нагреваніи она плавится и разлагается затѣмъ на фосфористый водородъ и фосфорную кислоту:



На воздухѣ она поглощаетъ кислородъ и превращается въ фосфорную кислоту. Она представляетъ сильный окислитель и восстанавливаетъ нѣкоторые металлы изъ растворовъ солей ихъ. Дѣйствіемъ же окислителей, в. т. хлора и азотной кислоты, она окисляется въ фосфорную кислоту.

Фосфористая кислота двуосновна, при дѣйствіи оснований въ ней замѣщаются одинъ и два атома водорода металлами \*). При накаливаніи соли ея разлагаются: выдѣляется водородъ и остаются соли пиропосфорной кислоты.

Ангидридъ фосфористой кислоты  $P_2O_3$  образуется, если черезъ слабо нагрѣтый фосфоръ пропускать медленный токъ сухаго воздуха, а также при дѣйствіи трех-хлористаго фосфора на фосфористую кислоту:



Онъ представляетъ бѣлый порошокъ, весьма жадно поглощающій на воздухѣ влагу и кислородъ, при чемъ превращается въ фосфорную кислоту. Въ водѣ растворяется, переходя въ фосфористую кислоту.

Фосфорная кислота  $H_3PO_4$  или ортофосфорная образуется: при раствореніи фосфорнаго ангидрида въ горячей водѣ, при окисленіи фосфора азотной кислотой и разложеніемъ пятихлористаго фосфора или хлорокиси фосфора  $POCl_3$  горячею водою (стр. 126). Для полученія ея фосфорно-вапцевую соль  $Ca_3(PO_4)_2$  (обожженныя кости разлагаютъ сѣрной кислотой. Лучше же окислять желтый фосфоръ азотной кислотой; растворъ затѣмъ выпариваютъ въ платиновой чашкѣ.

Безводная фосфорная кислота образуетъ безцвѣтныя кристическія кристаллы, которые на воздухѣ расплываются въ густую жидкость, сильно кислой реакціи. Растворъ ея не свертываетъ раствора яичнаго бѣлка.

\*) Поэтому ей придаютъ формулу строенія  $HPO(OH)_2$ . Однако существуетъ (по крайней мѣрѣ въ производныхъ) еще другая фосфористая кислота, имѣющая строеніе  $P(OH)_3$ .

Фосфорная кислота трехосновна и образуетъ три ряда солей, въ которыхъ 1, 2 или 3 атома водорода могутъ быть замѣщены металлами. Соли эти названы *кислыми* ( $H_2KPO_4$ ), *средними* ( $HK_2PO_4$ ) и *основными* ( $K_3PO_4$ ), однако эти названія не вполне соотвѣтствуютъ содержанію ихъ къ лакмусу. Гораздо рациональнѣе обозначать ихъ, по числу замѣщенныхъ водородныхъ атомовъ, названіями одно-дву-и трехметалльных; такъ напримѣръ соль  $HK_2PO_4$  мы назовемъ дву-каліевою, а  $K_3PO_4$  — три-каліевою солью.

Три-металльные соли фосфорной кислоты, за исключеніемъ щелочныхъ солей, нерастворимы въ водѣ. Растворимыя соли съ азотно-серебряной солью даютъ *желтый* осадокъ серебряной соли  $Ag_3PO_4$ .

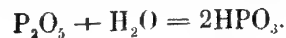
Пиропосфорная кислота  $H_4P_2O_7$  (ср. стр. 207) образуется продолжительнымъ нагрѣваніемъ фосфорной кислоты при 200 — 300°, до тѣхъ поръ, пока насыщенная амміакомъ проба ея не дастъ съ азотно-серебряной солью чисто бѣлый осадокъ. Натріевая соль ея получается весьма легко прокаливаніемъ дву-натріевой соли фосфорной кислоты:



Пиропосфорная кислота представляетъ бѣлую кристаллическую массу, легко растворимую въ водѣ. Въ растворѣ при обыкновенной температурѣ она медленно, при нагрѣваніи же весьма скоро, переходитъ въ нормальную фосфорную кислоту. Растворъ ея не свертываетъ яичнаго бѣлка.

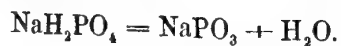
Пиропосфорная кислота четырехосновна. Соли ея весьма постоянны и не измѣняются при кипяченіи съ водою; при нагрѣваніи же ихъ съ разведенными кислотами онѣ переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты. Азотно-серебряная соль, съ растворимыми солями пирокислоты, даетъ *бѣлый* осадокъ  $Ag_4P_2O_7$ .

Метафосфорная кислота  $HPO_3$  образуется при нагрѣваніи орто- или пиропосфорной кислоты до 400°. Удобнѣе она получается раствореніемъ фосфорнаго ангидрида въ холодной водѣ:



Она образует стекловидную прозрачную массу (*acidum phosphoricum glaciale*), которая при нагревании плавится, а при высокой температуре улетучивается без разложения. Она расплывается на воздух и легко растворяется в воде (продажная стекловидная фосфорная кислота содержит часто фосфорно-магнєвую соль и тогда трудно растворяется в воде). Свежий раствор ее *свертывает* яичный белок, чѣмъ она резко отличается отъ орто- и пирофосфорной кислотъ. При нагревании водный растворъ метафосфорной кислоты скоро переходитъ въ ортофосфорную кислоту.

Метафосфорная кислота одноосновна. Соли ее легко получаются накаливаніемъ одно-металлическихъ солей нормальной фосфорной кислоты:



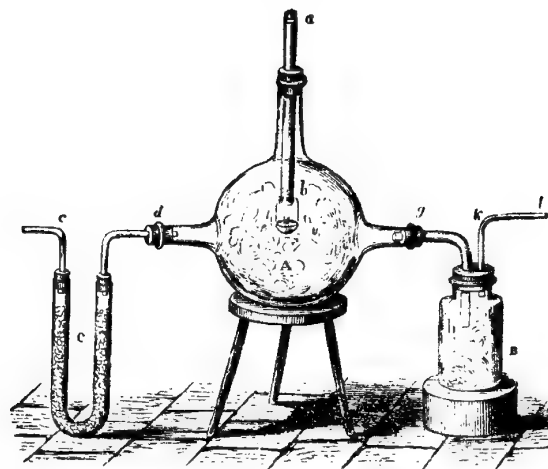
При кипяченіи ихъ водныхъ растворовъ, присоединяя воду, онѣ снова переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты. Азотно-серебряная соль осаждаетъ изъ растворовъ белый осадокъ серебряной соли  $\text{AgPO}_3$ .

Кромѣ обыкновенныхъ солей метафосфорной кислоты, существуютъ еще различныя видоизмѣненія ихъ, производящіяся вѣроятно отъ полимерныхъ метафосфорныхъ кислотъ ( $\text{HPO}_3$ ), к. т.  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$  и т. д.; Эти полимерныя метакислоты происходятъ отъ ортофосфорной кислоты соединеніемъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ ее, при выдѣленіи и частицъ воды. При кипяченіи ихъ водныхъ растворовъ всѣ эти метасоли переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты.

**Фосфорный ангидридъ**  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуется при сжиганіи фосфора въ струѣ сухаго воздуха или кислорода.

Для получения его служитъ приборъ, изображенный на фигурѣ 61. Въ стеклянномъ шарѣ А, на чашечкѣ, привѣшенной къ стеклянной трубкѣ *ab*, сжигаютъ фосфоръ. Требуемый для сжиганія воздухъ, помощью аспиратора, просасывается черезъ стеклянный баллонъ; для высушиванія воздуха, его проводятъ черезъ трубку *c*, наполненную кусками пемзы, смоченными сѣрной кислотой. По стараніи взятаго фосфора, новое количество его бросаютъ небольшими кусочками черезъ верхнее отверстіе трубки *a*, на чашечку, прикрѣпленную у нижняго конца ея, и закрываютъ затѣмъ отверстіе пробкою. Образующійся фосфорный ангидридъ собирается частью на стеклянномъ баллонѣ А, частью въ приемникѣ В.

Фосфорный ангидридъ представляетъ бѣло-снѣжную объемистую массу, которая при накаливаніи не улетучивается. Онъ весьма жадно поглощаетъ воду и расплывается на воздухъ. Въ водѣ растворяется съ шипѣніемъ, образуя метафосфорную кислоту. Вслѣдствіе сильнаго



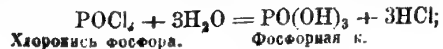
Фиг. 61.

средства къ водѣ фосфорный ангидридъ служитъ наилучшимъ средствомъ для высушиванія газовъ и для обезвоживанія многихъ веществъ.

**Галоид-ангидриды фосфорныхъ кислотъ.** Описанныя на страницахъ 124—127 галоидныя соединенія фосфора могутъ быть рассматриваемы какъ галоидангидриды фосфористой и фосфорной кислотъ (срав. стр. 183). При этомъ соединенія  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  будутъ галоидангидриды фосфористой кислоты, такъ какъ, реагируя съ водою, они образуютъ эту кислоту:



Тѣла  $\text{POCl}_3$  и  $\text{POBr}_3$  представляются галоидангидридами фосфорной кислоты:



а тѣла  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$  соответствуютъ нормальному гидрату  $\text{P}(\text{OH})_5$ , полученному еще въ свободномъ состояніи.

Хлорокиси фосфора  $\text{POCl}_3$  соответствуетъ соединенію  $\text{PSCl}_3$ . Оно образуется при дѣйствіи пяти-хлористаго фосфора на сероводородъ и на нѣкоторые сѣрнистые металлы:



Реакція эта вполне аналогична образованію хлорокиси фосфора. **Хлористый серо-фосфоръ**  $\text{PCl}_3\text{S}$  представляетъ безцвѣтную жидкость, дымящуюся на воздухѣ, которая кипитъ при  $124^\circ$ . Водю это соединеніе разлагается на фосфорную кислоту, хлороводородъ и сероводородъ.

#### СОЕДИНЕНІЯ ФОСФОРА СЪ СѢРОЮ.

Съ сѣрою фосфоръ образуетъ большое число соединеній, получаемыхъ прямымъ сплавленіемъ фосфора съ сѣрою. Такъ какъ желтый фосфоръ соединяется съ сѣрою часто съ сильнымъ взрывомъ, то для полученія этихъ соединеній слѣдуетъ брать красный фосфоръ. Соединенія  $\text{P}_2\text{S}_3$  и  $\text{P}_2\text{S}_5$  представляютъ твердыя кристаллическія тѣла, которыя вполне соответствуютъ кислороднымъ соединеніямъ; водою они разлагаются на сероводородъ и соответствующія кислоты: фосфористую и фосфорную. Съ сѣрнистыми щелочными металлами они даютъ соединенія (напр  $\text{K}_3\text{PS}_4$ ), вполне аналогичныя съ солями фосфорной кислоты (срав. сульфосоли мышьяка).

Соединенія  $\text{P}_2\text{S}_3$  и  $\text{P}_4\text{S}_6$  суть жидкости воспламеняющіяся на воздухѣ.

Кромѣ вышеописанныхъ соединеній фосфора существуютъ еще многія другія, преимущественно съ азотомъ, которыя однако пока не имѣютъ особеннаго интереса. Такія соединенія суть  $\text{PN}_2\text{H}$  (фосфамъ),  $\text{PNO}$ ,  $\text{PNCl}_2$ . Если дѣйствовать амміакомъ на хлорокись фосфора, то замѣщеніемъ хлора группами амидо ( $\text{NH}_2$ ) получаютъ амидныя соединенія:  $\text{POCl}_2(\text{NH}_2)$ ,  $\text{POCl}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ .

#### 3. КИСЛОРОДНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ МЫШЬЯКА.

$\text{As}_2\text{O}_3$   
Мышьяковистый  
ангидридъ

$\text{H}_3\text{AsO}_3$   
Мышьяковистая  
кислота.

$\text{As}_2\text{O}_5$   
Мышьяковый  
ангидридъ

$\text{H}_3\text{AsO}_4$   
Мышьяковая  
кислота.

**Мышьяковистый ангидридъ**  $\text{As}_2\text{O}_3$  или бѣлый мышьякъ встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи. Онъ получается въ технику обжиганіемъ мышьяка или мышьяковистыхъ рудъ, при доступѣ воздуха. Образующійся мышьяковистый ангидридъ возгоняется и отлагается въ камерахъ, служащихъ приемникомъ, въ видѣ бѣлаго порошка (*бѣлый мышьякъ*). Для очищенія его вторично возгоняютъ въ чугунныхъ цилиндрахъ, и тогда онъ получается въ видѣ аморфной, прозрачной стекловидной массы, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 3,78. При сохраненіи эта масса мало по малу дѣлается непрозрачною, кристаллизуется и принимаетъ видъ фарфора; при этомъ удѣльный вѣсъ нѣсколько уменьшается (3,69)\*). Если растворить мышьяковистый ангидридъ въ соляной кислотѣ, то по охлажденіи онъ кристаллизуется блестящими правильными октаэдрами. При этомъ замѣчается интересное явленіе, заключающееся въ томъ, что растворъ стекловиднаго видоизмѣненія, кристаллизуясь, сильно свѣтится въ темнотѣ, между тѣмъ какъ фарфоровидное измѣненіе не показываетъ этого явленія. Въ подобныхъ кристаллахъ правильной системы ангидридъ получается при быстромъ охлажденіи его паровъ, между тѣмъ какъ при медленномъ охлажденіи являются ромбическія призмы; ангидридъ поэтому диморфенъ. Нагрѣтый на воздухѣ, онъ возгоняется не плавясь, а при нѣкоторомъ давленіи плавится въ стекло.

\*) Обыкновенно удѣльный вѣсъ для кристаллическихъ видоизмѣненій нѣсколько больше чѣмъ для аморфныхъ; поэтому триокись мышьяка, подобно фосфору, представляетъ повидимому исключеніе.

Пары мышьяковистаго ангидрида имѣютъ плотность 198 ( $H=1$ ). Соотвѣтственно формулѣ  $As_2O_3$  ( $=198$ ) плотность должна бы быть  $\frac{198}{2} = 99$ . Вдвое большая плотность, найденная опытомъ, показываетъ, что парообразныя частицы ангидрида вдвое больше и выражаются формулою  $As_4O_6$ . Мы видѣли, что и частица свободнаго мышьяка (а также фосфора) состоитъ изъ четырехъ атомовъ ( $As_4$ , стр. 128). Поэтому въ мышьяковистомъ ангидридѣ сохраняется эта сложная группа, между тѣмъ какъ водородистый мышьякъ ( $AsH_3$ ) и хлористый мышьякъ ( $AsCl_3$ ) заключаютъ въ частицѣ только по одному атому мышьяка.

Въ водѣ мышьяковистый ангидридъ мало растворимъ. Растворъ имѣетъ сладковатый, металлическій вкусъ и показываетъ только слабо кислую реакцію. Онъ представляетъ сильный ядъ. Въ кислотахъ онъ легко растворяется, образуя съ ними, по всей вѣроятности, соли. Въ этомъ фактѣ, равно какъ и въ слабой кислотности, проявляется уже основной характеръ ангидрида, соотвѣтствующій нѣсколько металлическому характеру мышьяка (срав. стр. 136).

Дѣйствіемъ водорода въ состояніи выдѣленія,  $As_2O_3$  превращается въ водородистый мышьякъ; уголь возстановляетъ его, при накаливаніи, въ металлическій мышьякъ. Если ангидридъ накалить въ стеклянной трубкѣ съ углемъ, то выдѣлившійся мышьякъ отлагается на стѣнкахъ трубочки въ видѣ зеркала. Дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ ангидридъ превращается въ мышьяковую кислоту.

Соотвѣтствующая ангидриду мышьяковистая кислота  $H_3AsO_3$  неизвѣстна въ свободномъ состояніи. Существованіе, вѣроятно, въ водномъ растворѣ, она по сгущенію выдѣляется въ видѣ ангидрида. Въ соляхъ она является трехосновною и способна замѣнять всѣ три атома водорода металлами;  $Ag_3AsO_3$  и  $Mg_3(AsO_3)_2$ . Растворимыя щелочныя соли поглощаютъ кислородъ воздуха и служатъ сильными раскислителями; при этомъ мышьяковистая кислота переходитъ въ мышьяковую.

Кромѣ нормальныхъ солей извѣстны также соли, производящіяся отъ кислоты  $HAsO_2$ , которую можно назвать *мета-мышьяковистой кислотой* (ср. стр. 206).

**Мышьяковая кислота  $H_3AsO_4$ .** Если мышьяковистый ангидридъ окислить азотной кислотой, то по сгущенію раствора и охлажденію получаютъ ромбическія призмы состава  $(H_3AsO_4 + \frac{1}{2} H_2O)$ , которыя расплываются на воздухѣ. При  $100^\circ$  кристаллы плавятся и теряютъ кристаллизационную воду; остается кристаллическая масса, составляющая нормальную мышьяковую кислоту  $H_3AsO_4$ . Будучи нагрѣта до  $140-180^\circ$ , она превращается въ *пи-ромышьяковую кислоту*  $H_4As_2O_7$ , которая по охлажденіи, кристаллизуется блестящими крѣпкими призмами:



При  $200^\circ$  это тѣло снова теряетъ воду и превращается въ *мета-мышьяковую кислоту*  $HAsO_3$ . Обѣ эти кислоты, растворяясь въ водѣ, тотчасъ превращаются въ ортомышьяковую кислоту. Мышьяковая кислота поэтому соедѣжится вполне аналогично фосфорной кислотѣ.

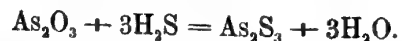
При красноватильномъ жарѣ метакислота отдаетъ всю воду и переходитъ въ *мышьяковый ангидридъ*  $As_2O_3$ , представляющій бѣлую стекловидную массу. Сильно накаленный ангидридъ распадается на  $As_2O_3$  и кислородъ. Въ водѣ онъ медленно растворяется, образуя кислоту.

Ортомышьяковая кислота легко растворяется въ водѣ и имѣетъ сильно кислый характеръ. Она трехосновна и даетъ три ряда солей. Соли ея изоморфны съ аналогичными фосфорными солями. Азотно-серебрянная соль съ растворимыми солями даетъ красно-бурый осадокъ три-серебряной соли  $Ag_3AsO_4$ .

#### Соединенія мышьяка съ сѣрою.

Подобно фосфору, мышьякъ при сплавленіи съ сѣрою способенъ образовывать нѣсколько соединеній. Въ этихъ соединеніяхъ ясно проявляется металлическій характеръ мышьяка, такъ какъ онѣ могутъ быть получаемы также дѣйствіемъ сѣроводорода на кислородныя соединенія мы-

мышьяка (общій способъ образованія сѣрнистыхъ металловъ):



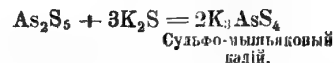
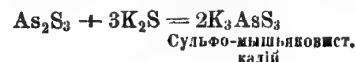
**Трехсѣрнистый мышьякъ**  $\text{As}_2\text{S}_3$  осаждается изъ растворъ мышьяковистой кислоты или солей ея сѣроводородомъ, въ видѣ лимонно-желтаго аморфнаго порошка. Удобнѣе его получаютъ сплавляя  $\text{As}_2\text{O}_3$  съ сѣрою. Въ природѣ онъ встрѣчается въ видѣ минерала *аурипигмента*, образующаго желтые блестящіе листочки или призмы съ удѣльнымъ вѣсомъ 3,4. Если сплавить искусственно получаемый сѣрнистый мышьякъ, то онъ застываетъ въ подобную желтую массу, удѣльный вѣсъ которой однако = 2,7. Въ водѣ и кислотахъ сѣрнистый мышьякъ не растворимъ, но легко растворяется въ аммиакѣ и щелочахъ.

**Пяти-сѣрнистый мышьякъ**  $\text{As}_2\text{S}_5$  не можетъ быть полученъ дѣйствіемъ сѣроводорода на мышьяковую кислоту, такъ какъ послѣдняя возстановляется сѣроводородомъ въ мышьяковистую кислоту ( $\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ ), изъ которой осаждается трехсѣрнистый мышьякъ. Его получаютъ въ видѣ желтаго порошка, разлагая сульфомышьяковыя соли (напр.  $\text{K}_3\text{AsS}_4$ ) дѣйствіемъ кислотъ (см. ниже).

Кромѣ этихъ двухъ соединений, соответствующихъ ангидридамъ  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$ , извѣстенъ еще **двусѣрнистый мышьякъ**  $\text{As}_2\text{S}_2$  или **реалгаръ**, встрѣчающійся въ природѣ. Онъ образуетъ прекрасные кристаллы краснаго цвѣта, и употребляется какъ краска; его получаютъ также искусственнымъ путемъ, сплавляя мышьякъ съ сѣрою.

**Сульфо-соли мышьяка.** По аналогіи сѣры съ кислородомъ можно ожидать существованія сѣрнистыхъ соединений мышьяка, аналогичныхъ кислороднымъ кислотамъ мышьяковистой и мышьяковой:  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  **сѣромышьяковистая** и  $\text{H}_3\text{AsS}_5$  **сѣромышьяковистая кислота**. Эти кислоты однако въ свободномъ состояніи не получены, но имѣютъ соли ихъ, которыя называются **сѣро- или сульфо-солями** и вполне соответствуютъ кислороднымъ солямъ. Подобно тому, какъ кислородныя соли образуются соединеніемъ

окисловъ металловъ съ ангидридами кислотъ, сульфосоли получаютъ соединеніемъ сѣрнистаго мышьяка съ сѣрными щелочами:



Для полученія этихъ соединеній, сѣрнистый мышьякъ растворяютъ въ растворѣ сѣрнатыхъ щелочей, и при этомъ прямо дѣйствуютъ сѣроводородомъ на растворы кислородныхъ солей:



Сульфо-соли щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ и могутъ быть получены въ кристаллахъ. Дѣйствіемъ кислотъ онѣ разлагаются: выделяется сѣроводородъ и осаждается сѣрнистый мышьякъ:



Подобныя сульфо-соли образуютъ, кромѣ мышьяка, еще сурьма, углеродъ, олово, золото, платина и нѣкоторые другіе металлы.

#### 4. Кислородныя соединенія сурьмы.

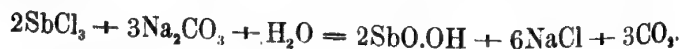
Сурьма образуетъ кислородныя соединенія, по составу вполне аналогичныя съ мышьяковыми соединеніями:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Однако въ этихъ соединеніяхъ уже ясно обнаруживается металлическій характеръ сурьмы, который проявляется уже, какъ мы видѣли, надъ свободной сурьмой и ея галоидными соединеніями (ср. стр. 132). Низшій окиселъ сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , почти вполне утратилъ кислотный характеръ, имѣетъ преимущественно основныя свойства, образуетъ соли съ кислотами и поэтому называется **окисью сурьмы**. Нормальный гидратъ ея  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ , соответствующій мышьяковистой кислотѣ  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , не извѣстенъ; но существуетъ гидратъ  $\text{HSbO}_2$  или  $\text{SbO.OH}$ , аналогичный  $\text{HAsO}_2$ .

Высшая степень окисленія сурьмы—пятиокись сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  имѣетъ вполне кислотный характеръ и даетъ съ основаніями соли. Нормальный гидратъ  $\text{H}_3\text{SbO}_5$ , или сурьмая кислота, соответствующая мышьяковой кислотѣ

$H_2AsO_4$ , а также соли ея не получены. Известны соли производятся от *пиротурьманы*  $H_4Sb_2O_7$ , и от *метасурьманы*  $HSbO_3$  кислотъ, которыя существуютъ также въ свободномъ состояніи.

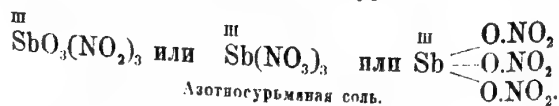
Оксидъ сурьмы  $Sb_2O_3$  встрѣчается въ природѣ въ двухъ различныхъ кристаллическихъ формахъ. Она образуется окисленіемъ сурьмы на воздухѣ, или дѣйствіемъ на нее нѣсколько разведенной азотной кислоты. Возгонкою она можетъ быть получена въ кристаллахъ, въ правильныхъ октаэдрахъ и въ ромбическихъ призмахъ — формы свойственные также мышьяковистому ангидриду (эти два тѣла поэтому *изоморфны*).

Если къ раствору хлористой сурьмы или другой ея соли прибавить ѣдкій, или лучше углекислый натръ, то выдѣляется бѣлый осадокъ водной окиси  $HSbO_3$ , или  $SbO.OH$ :



При кипяченіи жидкости этотъ гидратъ превращается въ безводную окись  $Sb_2O_3$ . Въ ѣдкомъ кали и натрѣ гидратъ  $HSbO_3$  растворяется, образуя вѣроятно, соли; въ этомъ содержаніи проявляется еще кислотный характеръ окиси сурьмы,

Съ кислотами окись сурьмы образуетъ соли, которыя производятся или отъ нормальнаго гидрата  $H_3SbO_3$ , или же отъ гидрата  $HSbO_3 = SbO.OH$ . Въ соляхъ перваго рода три атома водорода гидрата замѣщены кислотными остатками, или же можно сказать, что въ кислотахъ три атома водорода замѣщены трехатомной сурьмой:



Азотосурьманная соль.

Въ соляхъ гидрата  $HSbO_3$  одинъ водородъ гидрата замѣщенъ кислотными остатками или же водородъ кислоты замѣщенъ одноатомною группою  $(SbO)$ , которую называютъ *антимониломъ*:



Изъ этихъ солей мы упомянемъ слѣдующія:

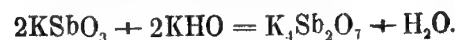
**Сѣрно-сурьманная соль**  $Sb_2(SO_4)_3$  выдѣляется при охлажденіи раствора окиси сурьмы въ горячей крѣпкой сѣрной кислотѣ; водою она разлагается.

**Сѣрно-антимониловая соль**  $(SbO)_2SO_4$  выдѣляется мелкими илами изъ раствора окиси сурьмы въ нѣсколько разведенной сѣрной кислотѣ; эта соль также разлагается водою, слѣдовательно, оба гидрата сурьмы имѣютъ только весьма слабый основной характеръ.

**Сурьманная кислота**  $HSbO_3$  или вѣрнѣе *метасурьманная кислота*, получается нагреваніемъ сурьмы съ крѣпкой азотной кислотой. Она образуетъ бѣлый порошокъ неразстворимый въ водѣ и въ азотной кислотѣ. Она представляетъ слабую одноосновную кислоту, соли которой весьма трудно растворимы.

Если пятихлористую сурьму влить въ избытокъ воды, то получается бѣлый осадокъ, имѣющій составъ *пиротурьманы*  $H_4Sb_2O_7$ .

Соли этой кислоты получаютъ при сплавленіи солей метакислоты съ ѣдкими щелочами:



Изъ раствора этихъ солей соляная кислота осаждаетъ *мета-сурьманную кислоту*.

**Мета-п-пиро-сурьманная кислоты**, при накаливаніи, даютъ сурьманный ангидридъ  $Sb_2O_5$ , желтоватая аморфная масса, растворимая въ соляной кислотѣ. Если кислородныя соединенія сурьмы накалывать продолжительное время при доступѣ воздуха, то всѣ они превращаются въ окиселъ  $Sb_2O_4$ . Это есть бѣлый, желтѣющій при нагреваніи, порошокъ, который болѣе не измѣняется при накаливаніи. Его можно разсматривать какъ метасурьманную соль антимонопла  $(SbO)SbO_3$ , или какъ смѣшанный ангидридъ  $\begin{matrix} SbO \\ \searrow \\ SbO_2 \end{matrix} > O$ .

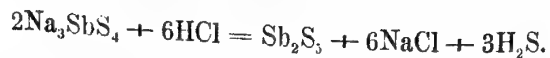
### Соединения сурьмы съ сѣрою.

Соединенія эти вполне аналогичны съ соединеніями мышьяка съ сѣрою. Подобно послѣднимъ, они съ сѣрнистыми щелочами образуютъ сульфо-соли, аналогичныя съ кислородными солями; кислоты выдѣляютъ изъ этихъ солей сѣрнистую сурьму.

**Трехсѣрнистая сурьма**  $Sb_2S_3$  встрѣчается въ природѣ въ видѣ темно-сѣрой, волокнисто-кристаллической массы, извѣстной въ минералогіи подъ названіемъ *сурьянаго блеска* или *спрой сурьянной руды*. Она имѣетъ удѣльный вѣсъ = 4,7, плавится при накаливаніи и возгоняется. Получаемая искусственнымъ путемъ (при дѣйствіи сѣроводорода на растворы окиси сурьмы) трехсѣрнистая сурьма представляетъ ярко-красный аморфный порошокъ, который плавится въ сѣрую массу, вполне сходную съ природной рудой. Въ крѣпкой соляной кислотѣ она растворяется, переходя въ хлористую сурьму.

Соединеніе  $Sb_2S_3O$ , встрѣчающееся въ природѣ въ видѣ *красной сурьянной руды*, употребляется какъ красная краска подъ именемъ *сурьянной киновари*; оно получается также искусственнымъ путемъ.

**Пяти-сѣрнистая сурьма**  $Sb_2S_5$  (*Sulfurauratum*) осаждается сѣроводородомъ изъ растворовъ сурьянной кислоты. Удобнѣе ее получаютъ осаждавая растворъ сѣро-сурьяннатріевой соли соляной кислотой:



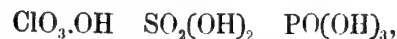
Это есть красно-оранжевый порошокъ, похожій на трехсѣрнистую сурьму. При накаливаніи  $Sb_2S_5$  разлагается на  $Sb_2S_3$  и сѣру. Въ крѣпкой соляной кислотѣ онъ растворяется, превращаясь въ  $SbCl_3$  и выдѣляя сѣру и сѣроводородъ.

**Сѣро-сурьяннатріевая соль**, называемая *шлипповой солью*, получается, если мелкую  $Sb_2S_3$  и сѣру кипятить съ растворомъ ѣдкого натра (ср. стр. 217). По сгущеніи раствора, шлиппова соль выдѣляется въ большихъ желтоватыхъ тетрадрахъ, состава  $Na_4SbS_4 + 9H_2O$ , кото-

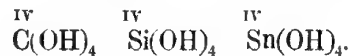
рые на воздухѣ бурѣютъ. Она служитъ для полученія пентасѣрнистой сурьмы.

### 4. Кислородныя соединенія четырехатомныхъ элементовъ C, Si и Sn.

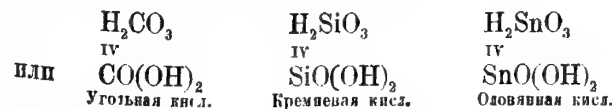
По аналогіи съ высшими кислотными гидратами элементовъ трехъ первыхъ группъ:



для четырех-атомныхъ элементовъ C, Si и Sn, соответственно ихъ галогиднымъ соединеніямъ  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$  и  $SnCl_4$ , можно ожидать существованія слѣдующихъ нормальныхъ гидратовъ:



Эти, такъ сказать, предѣльные гидраты однако весьма непостоянны и существуютъ только въ нѣкоторыхъ производныхъ соединеніяхъ. Черезъ отнятіе отъ нихъ одной частицы воды производятся гидраты:



Эти гидраты относятся къ нормальнымъ гидратамъ, какъ метакислоты элементовъ группы азота къ нормальнымъ ортокислотамъ (ср. стр. 193). Они имѣютъ кислотный характеръ и представляютъ обыкновенныя кислоты четырех-атомныхъ элементовъ: угольную, кремневую и оловянную. Заключая два водяныхъ остатка, онѣ двусложны.

Углеродъ есть низшій элементъ этой группы, съ наибольшимъ атомнымъ вѣсомъ; ему соответствуютъ, между другими группами, азотъ, кислородъ и фторъ:

IV C = 12	III N = 14	II O = 16	I F = 19
Si = 28	P = 32	S = 32	Cl = 35,4.

Фторъ и кислородъ не даютъ кислородныхъ кислотъ. Для азота нормальная кислота  $\text{H}_3\text{NO}_4$  весьма непостоянна (ср. стр. 193) и переходитъ въ метакислоту  $\text{NO}_2\text{OH}$ . Подобнымъ образомъ, нормальной угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  не существуетъ, но и кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  весьма непостоянна; — выдѣленная изъ своихъ солей, она тотчасъ распадается на воду и ангидридъ  $\text{CO}_2$ . Подобнымъ же образомъ кремневая и оловянная кислоты, существующія также въ свободномъ состояніи, легко отдаютъ воду, переходя въ ангидриды:

IV $\text{CO}_2$ Угольный ангидридъ	IV $\text{SiO}_2$ Кремневый ангидридъ	IV $\text{SnO}_2$ Оловянный ангидридъ.
--	--	---

### 1. Кислородные соединения углерода.

Угольный ангидридъ  $\text{CO}_2$  или двуокись углерода, называемый обыкновенно, хотя неправильно, угольной кислотой, образуется при горѣніи угля и вообще углеродистыхъ соединений на воздухѣ. Онъ заключается въ воздухѣ (въ количествѣ 0,05 объемовъ въ 100 об. воздуха), въ природныхъ водахъ, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, и выдѣляется во многихъ вулканическихъ мѣстностяхъ прямо изъ земли. Фабричнымъ образомъ онъ добывается черезъ сжиганіе кокса; въ лабораторіяхъ его получаютъ, разлагая угольные соли, напр. мраморъ или мѣль, разведенной соляной кислотой:



Операцию можно вести въ непрерывно дѣйствующихъ приборахъ, служащихъ для получения водорода или сѣро-водорода.

Угольный ангидридъ есть безцвѣтный газъ съ слабымъ кисловатымъ запахомъ и вкусомъ. Подъ давленіемъ 36 атмосферъ (при  $0^\circ$ ) онъ сгущается въ подвижную жидкость, которая не смѣшивается съ водою; она кипитъ при  $-78^\circ$ . Испаряясь на воздухѣ, жидкость затвердѣваетъ въ бѣлую снѣжную массу. Смѣсь твердаго ангидрида съ эфиромъ, при испареніи подъ воздушнымъ насосомъ, понижаетъ свою температуру до  $-110^\circ$ . Твердую угольную кислоту можно держать въ рукѣ, такъ какъ она постоянно отдѣлена отъ кожи слоемъ газовъ; но будучи сжата между пальцами, она производитъ ожогъ. Жидкій угольный ангидридъ имѣетъ удѣльный вѣсъ  $= 0,99$  при  $-10^\circ$ , а при  $0^\circ = 0,85$ ; слѣдовательно онъ сильнѣе расширяется теплотою чѣмъ газъ, хотя обыкновенно коэффициентъ расширенія для газовъ бываетъ болѣе чѣмъ для жидкостей. Подобно угольному ангидриду содержатся и другія жидкости, сгущающіяся только сильнымъ давленіемъ.

При температурахъ выше  $32,5^\circ$  угольный ангидридъ ни подъ какимъ давленіемъ не можетъ быть сгущенъ въ жидкость, хотя объемъ его можетъ быть сдѣланъ меньше объема жидкаго тѣла. Подобную критическую температуру, выше которой они не могутъ быть сгущаемы, показываютъ, вѣроятно, всѣ другіе газы и пары. Изъ чего мы можемъ заключить, что такъ называемые постоянные газы (к. т. H, O, N, NO) не были сгущены только вслѣдствіе того, что опыты производились при температурахъ, лежащихъ выше критическихъ температуръ этихъ газовъ \*).

Плотность углекислаго газа  $= 1,524$  (воздухъ  $= 1$ ) или 22 (H  $= 1$ ), соответственно частичной формулѣ  $\text{CO}_2 = 44$ . Будучи въ  $1\frac{1}{2}$  раза тяжелѣе воздуха, угольный газъ можно переливать на воздухѣ изъ одного сосуда въ другой, прямо или при помощи воронки.

Вода при  $14^\circ$  растворяетъ равный себѣ объемъ углекислаго газа; при  $0^\circ$  она растворяетъ 1,79 объемовъ. Эти отношенія остаются постоянными при всѣхъ давленіяхъ. Всѣ постоянные газы сжимаются и расширяются пропор-

\*) Эти предположенія, давно уже казавшіяся вѣроятными, подтверждены теперь опытомъ; при достаточно сильномъ холодѣ удается сгустить всѣ газы, считавшіеся не сгущаемыми (ср. стр. 14).

ционально давлению: 10 объемов газа под давлением 10 атмосфер занимают тот же самый объем, какой занимают 5 об. под давлением пяти атмосфер, или один объем под давлением 1 атмосферы. Поэтому количества углекислого газа, поглощаемыя водою, пропорциональны давлению. Под давлением 10 атмосфер, следовательно, вода при средней температурѣ поглощает 10 объемов  $\text{CO}_2$ , измѣренныхъ при обыкновенномъ давлении. Вода, будучи насыщена газомъ подъ сильнымъ давлениемъ, при обыкновенномъ давлении снова выделяетъ избытокъ углекислого газа въ видѣ пузырьковъ. На этомъ основывается шипѣніе газовыхъ напитковъ (содовой воды, шампанскаго), получаемыхъ насыщениемъ жидкостей углекислымъ газомъ подъ усиленнымъ давлениемъ. Природныя воды, и особенно ключевая, также содержатъ избытокъ углекислого газа, который придаетъ имъ освѣжающій вкусъ.

Будучи продуктомъ полного сгаранія, углекислый газъ не способенъ поддерживать горѣніе; горящія тѣла немедленно въ немъ потухаютъ. Подобнымъ образомъ углекислый газъ не поддерживаетъ дыханія, всѣ животныя въ немъ задыхаются. Хотя этотъ газъ самъ по себѣ не ядовитъ, но присутствіе уже нѣсколькихъ процентовъ его въ воздухѣ, задерживая выдѣленіе угольного ангидрида изъ легкихъ, дѣйствуетъ весьма вредно.

Продолжительнымъ пропусканиемъ электрическихъ искръ, двуокись углерода разлагается на окись углерода ( $\text{CO}$ ) и кислородъ. Подобное же частное разложеніе (диссоціацію) двуокись углерода претерпѣваетъ при накалываніи выше  $1300^\circ$ :  $\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$ .

Если пропускать двуокись углерода черезъ накаленный калий или натрій, то выделяется уголь, а калий соединяется съ кислородомъ въ окись калия:

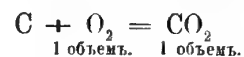


которая съ избыткомъ  $\text{CO}_2$  даетъ углекалиевую соль  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Составъ угольного ангидрида можно легко опредѣлить, сжигая взвѣшенное количество чистаго углерода (алма-

за или графита) въ струѣ кислорода и взвѣшивая образовавшійся  $\text{CO}_2$ .

Изъ формулы  $\text{CO}_2$  слѣдуетъ, что въ опредѣленномъ объемѣ  $\text{CO}_2$  заключается равный объемъ кислорода, и что, сжигая уголь въ кислородѣ, получаемъ равный кислороду объемъ  $\text{CO}_2$ :



Выводъ этотъ подтверждаютъ слѣдующимъ опытомъ, употребляя приборъ, изображенный на фигурѣ 62. Приборъ этотъ въ сущности представляетъ эвдиометръ Гофмана (ср. фиг. 33, стр. 80), снабженный шарообразной выпуклостью, отверстие которой закрывается хорошо припаянной стеклянной пробкою. Въ пробку впаиваются двѣ мѣдныхъ проволоки, изъ которыхъ одна имѣетъ ложечку съ сжигаемымъ углемъ. Другая мѣдная проволока оканчивается тонкой платиновой проволокой, прикасающейся съ углемъ. Для произведенія опыта, воздухъ въ шарообразномъ колѣнѣ эвдиометра вытѣсняютъ струей кислорода, плотно вставляя пробку, отмѣчаютъ уровень ртути и соединяютъ мѣдныя проволоки съ полюсами индукціоннаго тока отъ 3—4 элементовъ Бунзена. Тогда платиновая проволока накаливается, уголь загорается, и, по окончаніи опыта, когда приборъ снова остынетъ, мы замѣтимъ, что объемъ газа (превращеннаго въ  $\text{CO}_2$ ) не измѣнился.

Этотъ самый приборъ можетъ служить также для демонстрированія объемныхъ отношеній при сжиганіи свѣры и другихъ тѣлъ.



Фиг. 62.

Значеніе угольного ангидрида при дыханіи растеній и животныхъ. Угольный ангидридъ, заключающійся въ атмосферѣ, постоянно принимается растеніями. Хлорофильные шарикъ, содержащіеся во всѣхъ зеленыхъ органахъ растеній, подъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, разлагаютъ угольный ангидридъ, выделяя изъ него часть кислорода; изъ оставшейся части, взаимодействіемъ съ

водою и аммиакомъ растенія выделяютъ безчисленное множество органическихъ соединений.

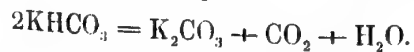
Животныя на оборотъ поглощаютъ легкими или жабрами изъ воздуха кислородъ, который подъ влияніемъ кровяныхъ шариковъ дѣйствуетъ на организмъ, обуславливая такимъ образомъ животную жизнь. Окончательнымъ продуктомъ окисленія являются вода и угольный ангидридъ, выдыхаемые животными. Поглощеніе кислорода животными и выдѣленіе его растеніями и обратный кругооборотъ угольнаго ангидрида почти вполнѣ уравниваются; такъ что въ воздухѣ не замѣчается чувствительнаго измѣненія содержащихся въ немъ количествъ кислорода и угольнаго ангидрида.

Въ сухомъ состояніи двуокись углерода, подобно всѣмъ ангидридамъ, не показываетъ ни кислой ни щелочной реакціи. Въ водномъ же растворѣ она окрашиваетъ синію лакмусовую бумажку въ красноватый цвѣтъ, который при высыханіи бумаги, улетучиваніемъ  $\text{CO}_2$ , снова исчезаетъ. По этому въ водномъ растворѣ можно допускать существованіе *угольной кислоты*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая однако легко распадается на  $\text{CO}_2$  и воду. Соли угольной кислоты образуются дѣйствіемъ  $\text{CO}_2$  на основанія:



Угольный ангидридъ по этому легко поглощается ѣдкими щелочами. Въ растворахъ ѣдкаго барита и кальція онъ образуетъ бѣлые осадки угольныхъ солей барія или кальція ( $\text{CaCO}_3$ ).

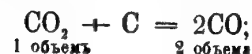
Угольная кислота есть кислота двуосновная; она образуетъ первичныя и вторичныя (кислыя и среднія) соли, в. т.  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Такъ какъ кислотность угольной кислоты только весьма слабая, то вторичныя (среднія) соли ея съ сильными основаніями имѣютъ щелочную реакцію. Почти всѣ кислоты выдѣляютъ ее изъ ея солей. Первичныя соли ея, при нагреваніи, легко разлагаются на вторичныя соли и на  $\text{CO}_2$ :



Кромѣ угольнаго ангидрида извѣстно еще одно соединеніе углерода съ кислородомъ, это такъ называемая окись углерода.

Окись углерода  $\text{CO}$  образуется: при горѣніи угля или

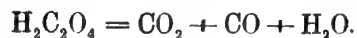
углеродистыхъ соединеній при недостаточномъ доступѣ кислорода; при пропусканіи угольнаго ангидрида черезъ раскаленные угли:



при накалываніи угля съ многими металлическими окислами:

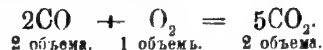


Для полученія ея, щавелевую кислоту нагреваютъ съ сѣрной кислотой, при чемъ щавелевая кислота распадается на воду, угольный ангидридъ и окись углерода:



Выдѣлявшійся газъ пропускаютъ черезъ растворъ ѣдкаго кали, который поглощаетъ  $\text{CO}_2$  между тѣмъ какъ  $\text{CO}$  проходитъ неизмѣненной. Совершенно чистую окись углерода получаютъ нагревая желтое синильное кали (см. желѣзо) съ 9 частями сѣрной кислоты.

Окись углерода есть безцвѣтный газъ, безъ запаха и вкуса, который еще не былъ сгущенъ въ жидкость. Удѣльный вѣсъ его 14 ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{CO} = 28$ . Въ водѣ почти нерастворимъ, но легко растворяется въ аммиачномъ растворѣ полухлористой мѣди ( $\text{CuCl}$ ). Зажженный на воздухѣ, онъ горитъ синеватымъ пламенемъ. Смѣшанный съ воздухомъ или кислородомъ, онъ даетъ взрывчатую смѣсь:



Окись углерода не способна поддерживать горѣніе; горяція тѣла въ ней потухаютъ. При вдыханіи, даже въ небольшомъ количествѣ, она дѣйствуетъ весьма вредно, такъ какъ она вытѣсняетъ изъ крови кислородъ. Вредное дѣйствіе угара обуславливается окисью углерода, образующейся не полнымъ сгараніемъ угля.

Какъ соединеніе не насыщенное, окись углерода, по-

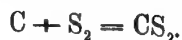
добно этилену (стр. 142), прямо соединяются съ двумя паями хлора, образуя *хлорокись углерода* или *фосгенъ*.



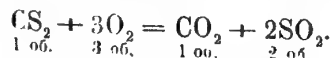
Соединение это получаютъ смѣшивая равные объемы СО и Cl<sub>2</sub> и подвергая ихъ дѣйствию прямого солнечнаго свѣта, или же пропуская СО черезъ нагрѣтую SbCl<sub>5</sub>. Фосгенъ есть безвѣтный газъ съ удушливымъ запахомъ. Удѣльный вѣсъ его 49,4 (Н = 1), соответственно частичной формулѣ COCl<sub>2</sub> = 98,8. Водю онъ разлагается на хлороводородъ и двуокись углерода: COCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 2HCl.

#### Соединения углерода съ сѣрою.

*Сѣроуглеродъ* CS<sub>2</sub>, соответствующій угольному ангидриду, получается при пропускании паровъ сѣры черезъ накаленный уголь:



Это есть безцвѣтная подвижная жидкость съ непріятнымъ характернымъ запахомъ, которая сильно преломляетъ свѣтовые лучи; удѣльный вѣсъ ея = 1,27. Она кипитъ при 47°, легко загорается и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Пары ея, смѣшанные съ кислородомъ, сильно взрываютъ:



Въ закиси азота пары сгораютъ яркосвѣтящимъ блѣлымъ пламенемъ.

Если на сѣроуглеродъ, находящійся въ фарфоровой чашкѣ, направить быструю струю воздуха, то онъ, испаряясь, сильно охлаждается и застываетъ въ бѣлую спѣсную массу. Въ водѣ сѣроуглеродъ не растворимъ; съ спиртомъ и эфиромъ онъ смѣшивается. Онъ растворяетъ

іодъ, окрашиваясь въ фіолетовый цвѣтъ и служить хорошимъ растворителемъ для сѣры, фосфора и жирныхъ маселъ.

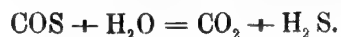
Сѣроуглеродъ можно разсматривать какъ ангидридъ сѣроугольной кислоты H<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>, соответствующей угольной кислотѣ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Соли этой кислоты получаютъ прямымъ соединениемъ сѣроуглерода съ сѣрнистыми щелочами (ср. сульфосоли, стр. 216):



Если эти соли разлагать соляной кислотою, то выделяется весьма непостоянное красно-бурое масло; это есть сѣроугольная кислота H<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>.

Сѣрнистое соединение, соответствующее окиси углерода СО, неизвѣстно, но существуетъ промежуточное соединение:

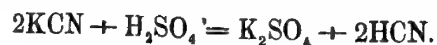
*Сѣроокись углерода* COS. Она образуется, между прочимъ, если окись углерода и пары сѣры пропускать черезъ накаленную до красна трубку. Это есть безцвѣтный, легко воспламеняемый газъ, съ слабымъ характернымъ запахомъ. Водю, а еще скорѣе щелочами, онъ разлагается на угольный ангидридъ и сѣроводородъ:



Сѣроокись углерода удобнѣе всего получаютъ, нагрѣвая сѣросинеродистый калий CNSK съ сѣрной кислотою.

*Синеродистыя соединенія.* Изъ безчисленнаго множества углеродныхъ соединений, описаніе которыхъ составляетъ предметъ органической химіи, упомянемъ здѣсь еще о синеродистыхъ соединенияхъ. Если накаливать углеродистыя соединенія, содержащія азотъ, съ фѣднымъ каліемъ, то получается синеродистый калій KCN, который съ желѣзомъ образуетъ соединеніе, называемое желтой синильной солью K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Изъ этихъ соединений могутъ быть получены всѣ другія синеродистыя соединенія. Во всѣхъ ихъ заключается группа CN, называемая синеродомъ или ціаномъ. Въ ней четырехатомный углеродъ связанъ съ трехатомнымъ азотомъ  $\text{N} \equiv \text{C} -$ ; слѣдовательно она, подобно группамъ

ОН, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, будетъ играть роль одноатомнаго радикала. Группа ціанъ во многихъ отношеніяхъ сходна съ галоидами (I и J; соединенія ея съ металлами имѣютъ характеръ солей и сходны съ галогидными металлами. Если синеродистые металлы нагрѣть съ сѣрной кислотой, то выделяется синеродистый водородъ CNH:



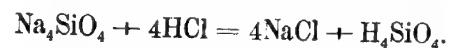
Это есть весьма летучая подвижная жидкость, кипящая при 27°. Подобно галогидоводородамъ, синеродистый водородъ представляетъ кислоту и образуетъ съ окислами и гидратами металловъ синеродистыя соли; поэтому онъ и названъ *синеродистой* или *синильной кислотой*. Синильная кислота, а также растворимыя соли ея, суть весьма сильныя яды.

Выдѣленная изъ соединеній группа CN, подобно другимъ одноатомнымъ группамъ (напр. CH<sub>3</sub>), не способна существовать въ свободномъ состояніи, но тотчасъ удвояется, (срав. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, стр. 141), образуя свободныя ціанъ C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CN)<sub>2</sub> газъ легко сгущающійся въ жидкость.

## 2) Кислородныя соединенія кремнія.

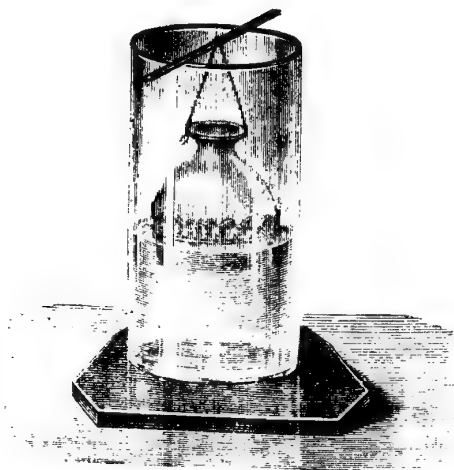
Кремневый ангидридъ SiO<sub>2</sub>, или **кремнеземъ**, весьма распространенъ въ природѣ, образуя множество минераловъ, в. т. кварцъ, горный хрусталь, аметистъ, кремь. Въ видѣ мелкихъ зеренъ онъ образуетъ песокъ, а связанный цементомъ—песчанникъ. Искусственно онъ получается сжиганіемъ аморфнаго кремнія въ кислородѣ и прокаливаніемъ разныхъ кремневыхъ кислотъ, въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка съ удѣльнымъ вѣсомъ = 2,2. Природный кремневый ангидридъ встрѣчается въ формахъ гексагональной системы (горный хрусталь) съ удѣльнымъ вѣсомъ = 2,6; кристаллы безцвѣтны или окрашены разными примѣсями. Въ пламени гремучаго газа кремневый ангидридъ плавится въ прозрачное стекло.

Въ водѣ и кислотахъ кремневый ангидридъ вполне нерастворимъ; фторо-водородъ разлагаетъ его, образуя воду и фтористый кремній SiF<sub>4</sub> (стр. 151). Углемъ или металлическимъ калиемъ онъ не восстанавливается даже при сильномъ накалываніи. Искусственный и аморфный самородный кремневый ангидридъ растворяется при кипяченіи въ водномъ растворѣ ѣдкаго кали или натра, кристаллическій же нерастворимъ. При сплавленіи съ ѣдкими или углекислыми щелочами всѣ видоизмѣненія даютъ стекловидную массу, растворимую въ водѣ (*растворимое стекло*), заключающую соли кремневой кислоты (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и K<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). Если къ раствору кремневыхъ солей прилить соляной кислоты, то выделяется студень, представляющая вѣроятно *нормальную кремневую кислоту* H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>:



Если студень промыть водою и высушить на воздухѣ, то получается аморфный тонкій порошокъ состава H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Свѣже осажденный гидратъ немного растворимъ въ водѣ, но легче въ разведенной соляной кислотѣ. Если поэтому, въ разведенную соляную кислоту влить растворъ кремневой соли, то освободившаяся кремневая кислота остается въ растворѣ. Вполнѣ чистый водный растворъ кремневой кислоты, безъ примѣси хлористой соли или соляной кислоты, можно получить посредствомъ *діализа*. Для этого поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Широкий стеклянный цилиндръ безъ дна плотно обтягиваютъ у одного конца животнымъ пузыремъ или пергаментной бумагой (последняя, получаемая смачиваніемъ непроклеенной бумаги крѣпкой сѣрной кислотой, имѣетъ всѣ свойства пузыря или другихъ животныхъ перепонокъ) и наливаютъ въ него растворъ кремневой кислоты, получаемый смѣшеніемъ раствора кремневой соли съ соляной кислотой. Затѣмъ цилиндръ опускаютъ плавать въ сосудъ съ водою (Фиг. 63). Такой приборъ называется *діализаторомъ*. Пергаментная бумага не пропускаетъ воду, но, раздѣляя два различныхъ раствора, допускаетъ явленіе діализа (эндо- и экзосмосъ). Частицы хлористаго натрія и соляной кислоты просачиваются сквозь поры ея и переходятъ въ

наружную воду, между тѣмъ какъ кремневая кислота вся удерживается. вмѣстѣ съ тѣмъ, обратно частицы воды переходятъ изъ наружнаго сосуда во внутренній. Такое перемѣщеніе частичекъ соли и воды будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока по обѣимъ сторонамъ перепонки растворы не будутъ одинаковы. Если затѣмъ въ наружный сосудъ снова налить чистой воды, то діализъ начнется снова. Повторяя этотъ процессъ нѣсколько разъ.



Фиг. 63.

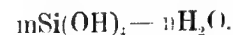
мы наконецъ въ діализаторѣ получимъ совершенно чистый растворъ кремневой кислоты, безъ малѣйшей примѣси хлористаго натрія и соляной кислоты. Такой растворъ кремневой кислоты можно сгустить выпариваніемъ, однако сгущенный растворъ въ короткое время застываетъ въ студень. Тотъ самое происходитъ мгновенно и съ разведенными растворами, если къ нимъ прибавить немного угленатріевой соли или если пропускать угольный ангидридъ.

Подобно хлористому натрію способны просачиваться черезъ животныя и растительныя перепонки всѣ растворимыя тѣла, способ-

ныя кристаллизоваться. Онѣ названы *кристаллоидами*, между тѣмъ, какъ тѣла неспособныя просачиваться называются *коллоидами*. Къ коллоидамъ принадлежатъ между прочимъ клей (*colla* — откуда и названіе коллоидъ), желатина, крахмалъ, и почти всѣ вещества, которыя составляютъ главную часть животнаго и растительнаго организма. Подобно кремневой кислотѣ, эти коллоиды существуютъ въ растворенномъ жидкомъ и въ твердомъ студенистомъ состояніяхъ;—въ такихъ видахъ извѣстны бѣлокъ, фибринъ, камедь, крахмалъ. Помощію діализа можно также перевести въ водные растворы многія тѣла, нерастворимыя при обыкновенныхъ условіяхъ—к. т. окись желѣза, глиноземъ и др.

Неспособность коллоидовъ просачиваться черезъ перепонки обуславливается, вѣроятно, величиною или сложностію ихъ частицъ, образующихъ сложные полимеры. На это, между прочимъ, указывать слѣдующее содержаніе кремневой кислоты. Чистый растворъ ея имѣетъ кислую реакцію, однако для насыщенія кислотности требуется только незначительное количество щелочей—на 10 частицъ кремневой кислоты достаточно 1 частицы щелочи.

Мы видѣли (стр. 206), что фосфорная и мышьяковая кислоты, черезъ выдѣленіе воды и соединеніе нѣсколькихъ частицъ, способны образовать сложныя ангидро-или поликислоты. Къ такой конденсаціи еще болѣе склонна кремневая (а также оловянная) кислота; она образуетъ почти необозримый рядъ соединений, производящихся отъ нормальной или мета-кремневой кислоты, черезъ выдѣленіе изъ  $m$  частицъ ея  $n$  частицъ воды, — по общей формулѣ:



Навчаще встрѣчаются гидраты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_5\text{O}_{15}$  и др. Эти кислоты въ свободномъ состояніи или вовсе неизвѣстны, или недостаточно обѣдованы. Однако, многіе встрѣчаемые въ природѣ аморфные кремнеземы, к. т. *амаль*, *халцедонъ*, *опалъ*, отдающіе или накаливаніи 3—15% воды, вѣроятно, представляютъ такія поли-кремневые кислоты. Большинство изъ самородныхъ силикатовъ суть соли этихъ поликремневыхъ кислотъ; немногія производятся отъ нормальной кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , какъ напр. перидотъ  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

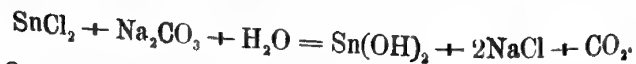
Сѣроуглероду соответствуетъ *сѣрнистый кремній*  $\text{SiS}_2$ , получающійся при сжиганіи аморфнаго кремнія съ сѣрою или же при пропусканіи паровъ сѣры черезъ накаленную смѣсь кремнезема и угля.

Онъ возгоняется въ видѣ шелковистыхъ нитей, и разлагается водою на кремневую кислоту и сѣроводородъ.

### 3) Кислородныя соединения олова.

Промежуточный членъ между кремніемъ и оловомъ, соответствующій мышьяку группы азота, или селену группы кислорода, неизвѣстенъ (срав. стр. 153), поэтому въ оловѣ (съ атомнымъ вѣсомъ 118) рѣзко проявляется уже металлическій характеръ. Оловянная кислота  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , или  $\text{SnO}(\text{OH})_2$ , подобно кремневой и угольной кислотамъ, есть только слабая кислота, образующая съ щелочными металлами мало прочныя соли съ щелочною реакціею. вмѣстѣ съ тѣмъ она имѣетъ также основной характеръ и способна образовать соли съ кислотами; поэтому ангидридъ ея  $\text{SnO}_2$  называется также *окисью олова*. Низшая степень окисленія олова  $\text{SnO}$  имѣетъ вполнѣ основной характеръ и называется *закисью олова* (срав. кислородныя соединения сурьмы). Въ соединеніяхъ закиси, олово является двуатомнымъ, а въ соединеніяхъ окиси четырехатомнымъ элементомъ; первымъ соответствуетъ  $\text{SnCl}_2$ , а вторымъ  $\text{SnCl}_4$ .

Гидратъ закиси олова  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  получается осажденіемъ раствора двухлористаго олова угленатріевою солью, въ видѣ бѣлаго осадка:



Онъ не растворимъ въ водѣ и амміакѣ, но растворяется въ ѣдкомъ кали и натрѣ. При кипяченіи щелочной растворъ разлагается: выдѣляется металлическое олово и образуется оловянно-калиевая соль. При нагреваніи гидрата въ струѣ угольнаго ангидрида, онъ превращается въ закись олова  $\text{SnO}$ , которая образуетъ бурый порошокъ, сгарающій при нагреваніи на воздухѣ въ оловянный ангидридъ.

Соли закиси олова получаютъ раствореніемъ гидрата въ кислотахъ. Двухлористое олово  $\text{SnCl}_2$  и сѣрная соль

$\text{SnSO}_4$  образуются также раствореніемъ олова въ крѣпкой соляной и сѣрной кислотахъ. Сѣрная соль выдѣляется при испареніи раствора въ мелкихъ зернистыхъ кристаллахъ.

Оловянный ангидридъ  $\text{SnO}_2$  или *окись олова* встрѣчается въ природѣ въ видѣ квадратныхъ кристалловъ или блестящей бурой массы и называется *оловяннымъ камнемъ*; удѣльный вѣсъ его = 6,8. Искусственнымъ путемъ онъ получается накаливаніемъ на воздухѣ олова или гидратовъ олова—въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка. Въ кристаллическомъ видѣ его можно получить, пропуская пары  $\text{SnCl}_4$  и воды черезъ накалившую трубку. Окись олова не плавится и не растворяется въ кислотахъ и щелочахъ; при сплавленіи съ ѣдкими щелочами она образуетъ растворимыя въ водѣ соли оловянной кислоты.

Если къ водному раствору четыреххлористаго олова (стр. 154) прибавить амміаку, или же къ раствору оловянно-натріевой соли  $\text{Na}_2\text{SnO}_4$  прибавить соляной кислоты, то получается бѣлый осадокъ *оловянной кислоты*, легко растворимый въ крѣпкой азотной и соляной кислотахъ, а также въ ѣдкомъ кали и натрѣ. Если же сохранить этотъ осадокъ подъ водою или въ безвоздушномъ пространствѣ, то онъ уже болѣе не растворяется ни въ кислотахъ, ни въ растворѣ ѣдкаго натра. Поэтому оловянная кислота существуетъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ, которыя, какъ кажется, имѣютъ одинъ и тотъ же процентный составъ  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Причина такой изомеріи еще не разъяснена. Обыкновенно принимаютъ, что нерастворимое видоизмѣненіе, называемое *мета-оловянной кислотой*, есть полимеръ.

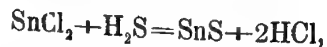
Последнюю также получаютъ нагревая олово съ нѣсколько разведенною азотною кислотою, въ видѣ бѣлаго порошка. Если къ ней прибавить ѣдкаго натра, то образуется метаоловянно-натріевая соль, нерастворимая въ ѣдкомъ натрѣ, но легко растворяющаяся въ чистой водѣ. Соляная кислота превращаетъ мета-оловянную кислоту въ хлорное олово  $\text{SnCl}_4$ , растворимое въ чистой водѣ.

Оловянная кислота имѣетъ слабо основной, но довольно сильный кислотный характеръ. Ея соли съ кислотами

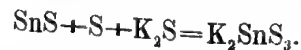
весьма непостоянны и разлагаются уже водою. Металлическія же соли ея болѣе прочны. Онѣ получаютъ раствореніемъ оловянной кислоты въ ѣдкомъ кали или натрѣ, или сплавленіемъ окиси олова съ этими щелочами. *Оловянно-натріевая соль*  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующаяся въ гексагональныхъ призмахъ, употребляется въ ситцепечатаніи подъ именемъ *препаратной соли*.

#### СѢРНИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ ОЛОВА.

**СѢРНИСТОЕ ОЛОВО**  $\text{SnS}$  осаждается изъ растворовъ закиси олова дѣйствіемъ сѣроводорода:



въ видѣ темно-бурого аморфнаго порошка; получаемое же сплавленіемъ олова и сѣры представляетъ сѣросвинцовую массу. Въ крѣпкой соляной кислотѣ растворяется съ выдѣленіемъ сѣроводорода. При кипяченіи съ сѣрою и сѣрнистыми щелочами образуетъ сульфосоли олова:



**Двусѣрнистое олово**  $\text{SnS}_2$ , получаемое дѣйствіемъ сѣроводорода на растворы окиси олова, образуетъ желтый аморфный порошокъ. Если прокалить смѣсь оловянныхъ опилокъ, сѣры и нашатыря, то оно получается въ кристаллическомъ состояніи въ видѣ золотистыхъ блестящихъ чешуекъ и называется *муссивнымъ* или *сусальнымъ золотомъ*. Аморфное сѣрнистое олово растворяется въ  $\text{HCl}$  и разлагается азотной кислотой, — кристаллическое же видоизмѣненіе не измѣняется отъ этихъ кислотъ.

Въ сѣрнистыхъ щелочахъ двусѣрнистое олово растворяется, образуя сульфо-соли (ср. стр. 216), которыя хорошо кристаллизуются, напр.  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Кислоты осаждаютъ изъ этихъ растворовъ двусѣрнистое олово.

Титанъ.	Цирконій.	Торій. (*)
Ti = 48.	Zr = 90.	Th = 234.

Какъ ванадій, ніобій и танталъ относятся къ элементамъ группы фосфора (ср. стр. 135), въ такомъ же отношеніи три рѣдкихъ элемента: титанъ, цирконій и торій находятся къ группѣ кремнія (ср. периодическую систему элементовъ):

P = 31	V = 51	Si = 28	Ti = 48
As = 75	Nb = 94	—	Zr = 90
Sb = 122	Ta = 182	Sn = 117,8	Th = 234

Эти элементы вполне сходны съ оловомъ. Въ свободномъ состояніи они полу-металличны, а въ соединеніяхъ имѣютъ болѣе металлическій характеръ, чѣмъ олово. Они четырех-атомны и образуютъ соединенія по типу  $\text{MeX}_4$ , гдѣ X означаетъ одноатомные элементы и группы; соединенія низшаго типа  $\text{MeX}_2$ , соответствующія закиси олова, для нихъ неизвѣстны. Гидраты ихъ  $\text{Me}(\text{OH})_4$  и  $\text{MeO}(\text{OH})_2$  имѣютъ болѣе основной характеръ, чѣмъ гидраты олова и способны образовывать съ кислотами довольно прочныя соли; основность возрастаетъ послѣдовательно въ порядкѣ Sn, Ti, Zr, Th. Соответственно тому, кислотность, т. е. способность замѣщать водородъ металлами, постепенно уменьшается; гидратъ торія  $\text{Th}(\text{OH})_4$  не даетъ металлическихъ солей.

#### Т и т а н ъ.

Ti = 48.

Титанъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ ангидрида или двуокиси  $\text{TiO}_2$ , образуя минералы *рутилъ*, *анатазъ* и *брукитъ*, и въ видѣ титановыхъ солей, напр.  $\text{CaTiO}_3$  (перовскитъ) и  $\text{FeTiO}_3$  (титанистый желѣзнякъ).

Металлическій титанъ получается накаливаніемъ фтористаго титанъ-калія  $\text{TiF}_4\text{K}_2$  съ металлическимъ калиемъ. Онъ представляетъ сѣрый порошокъ, похожій на восстановленное водородомъ желѣзо. При нагреваніи на воздухѣ онъ стареетъ. Въ разведенной соляной и сѣрной кислотахъ онъ растворяется съ выдѣленіемъ водорода.

*Хлорный титанъ*  $\text{TiCl}_3$ , получаемый подобно хлористому кремнію, дѣйствіемъ хлора на накаленную смѣсь титановаго ангидрида и угля, есть безцвѣтная, дымящаяся на воздухѣ жидкость съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,76, которая кипитъ при  $136^\circ$ . Плотность пара = 95

\*) Къ этой группѣ, вѣроятно, принадлежитъ и Церій (Ce — 140), образующій соединенія  $\text{CeX}_4$  и  $\text{Ce}_2\text{X}_3$ . Мы его рассмотримъ при церитовыхъ металлахъ.

( $n=1$ ), соответственно молекулярной формулы  $TiCl_4 = 189.6$ . С водою  $TiCl_4$  содержится как  $SnCl_4$ . Известно также соединение  $Ti_2Cl_6$ , аналогичное по составу с  $C_2Cl_6$ .

**Фтористый титан**  $TiF_4$  способен образовывать хорошо кристаллизующиеся двойные соли, к. т.  $TiF_4 \cdot 2KFl = TiF_6K_2$ , соответствующие кремне-фтористо-водородным солям (стр. 152).

**Титановая кислота**  $H_2TiO_4$  получается в виде белого порошка, если соляно-кислые растворы титановых солей осаждать аммиаком. Подъ эксикаторомъ она теряетъ частицу воды и переходитъ въ гидратъ  $TiO(OH)_2$ . Подобно оловянной и кремневой кислотамъ, титановая кислота способна давать поликислоты. При накаливании гидраты даютъ ангидриды  $TiO_2$ , который при накаливании въ струе водорода образуетъ окись  $Ti_2O_3$ . Ангидриды неразстворимы въ кислотахъ, но образуетъ сь щелочами соли; фтористый водородъ растворяетъ его, переводя въ фтористый титанъ.

Къ крепкимъ кислотамъ гидраты титана относятся какъ слабыя основания; *серная соль*  $(TiO)SO_4$  разлагается водою.

Соли титановой кислоты сь щелочными металлами, напр.  $Na_2TiO_3$ , малопостоянны; другія соли встрѣчаются въ природѣ, к. т.  $CaTiO_3$ ,  $MgTiO_3$  и титанистый желѣзнякъ  $FeTiO_3 = TiO_2 \cdot FeO$ .

Титанъ способенъ образовывать сь азотомъ нѣсколько соединений. Если накалить титановой ангидриды въ струе аммиака, то получается темно-фиолетовый порошокъ состава  $TiN_2$ . Соединение  $Ti_3CN_4$ , называемое *азотисто-синеродистымъ титаномъ*, встрѣчается въ видѣ мѣдноокрасныхъ кубовъ въ шлакахъ доменныхъ печей, при выплавкѣ желѣзныхъ рудъ, содержащихъ титановыя соединения.

### Цирконій.

$Zr = 90.$

Цирконій весьма рѣдко встрѣчается въ природѣ, преимущественно въ видѣ кремневыхъ соединений, между которыми наичаще встрѣчается минералъ *цирконъ*  $ZrSiO_4$ .

Металлическій цирконій получается подобно титану въ видѣ аморфнаго черного порошка и въ кристаллическихъ листочкахъ сь удѣльнымъ вѣсомъ 4,15. Кислотами мало измѣняется. *Хлористый цирконій*  $ZrCl_4$ , получаемый подобно  $TiCl_4$ , есть бѣлая кристаллическая масса, способная перегоняться. *Фтористый цирконій*  $ZrF_4$  образуетъ двойныя соли, сходныя сь кремнефтористыми металлами.

**Цирконовая кислота**  $Zr(OH)_4$  или гидратъ цирконія осаждается аммиакомъ изъ кислотныхъ солей ея. въ видѣ бѣлаго объемистаго осадка, который не растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ. При накаливании она даетъ ангидридъ или двуокись цирконія  $ZrO_2$ .

Если нагрѣть гидратъ или двуокись цирконія сь крепкой серной кислотой, то получается *серная соль*  $Zr(SO_4)_2$ , которая способна растворять гидратъ цирконія образуя соль  $ZrO(SO_4)$ .

При сплавлении сь углекислымъ натромъ, окись цирконія вытѣсняетъ угольный ангидридъ и образуетъ натриевыя соли  $Na_2ZrO_3$  и  $Na_4ZrO_4$ , сходныя сь солями оловянной кислоты. Первая соль разлагается водою на гидратъ цирконія и ѣдкій натръ.

### Торій.

$Th = 234.$

Торій встрѣчается въ видѣ силиката *торита*, и то весьма рѣдко. Свободный торій представляетъ темносерый порошокъ, который будучи нагрѣтъ на воздухѣ, стараетъ; удѣльный вѣсъ его 7,7.

**Гидратъ торія**  $Th(OH)_4$  и *окись торія*  $ThO_2$  не растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ. Сь серной кислотой они даютъ *серную соль*  $Th(SO_4)_2$ , которая кристаллизуется сь 9 частицами воды. При сплавлении сь содою окись торія не образуетъ солей.

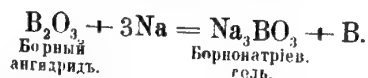
### Боръ.

$B = 11.$

Къ элементамъ сь металлоиднымъ характеромъ относится еще боръ, стоящій особнякомъ между металлоидами. Представляя въ свободномъ состоянii, а также по металлоидному характеру, нѣкоторое сходство сь углеродомъ и кремнiемъ, онъ сь другой стороны приближается къ металламъ—а специально къ бериллю и алюминию (ср. периодическую систему элементовъ). Подобно металламъ, онъ не соединяется сь водородомъ, а кислородное соединение его  $B_2O_3$ , хотя имѣетъ преимущественно кислотный характеръ и образуетъ соли только сь основаниями, но приближается къ такимъ неопредѣленнымъ металлическимъ окисламъ, какъ напр. окись алюминія  $(Al_2O_3)$ . Боръ *трехатоменъ* и образуетъ соединения исключительно по типу  $BX_3$ .

Боръ встрѣчается въ природѣ въ видѣ борной кислоты и нѣкоторыхъ солей ея. Въ свободномъ состоянii онъ существуетъ въ аморфномъ и кристаллическомъ видахъ. Первая модификація получается, если борный ангидридъ.

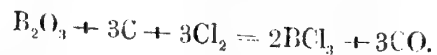
смѣшанный съ кусками натрія, накалить безъ доступа воздуха при краснокальномъ жарѣ:



Смавъ обрабатываютъ разведенной соляной кислотою, которая растворяетъ борно-натрѣевую соль, оставляя свободный боръ. Получаемый этимъ путемъ *аморфный боръ*, представляетъ зеленовато-бурый порошокъ, который при накаливаніи на воздухѣ загорается и образуетъ борный ангидридъ. Дѣйствіемъ азотной и сѣрной кислотъ, онъ окисляется въ борную кислоту. Изъ всѣхъ элементовъ, аморфный боръ одинъ обладаетъ способностью при накаливаніи прямо соединяться съ азотомъ. При сплавленіи съ фосфорной кислотою онъ вытѣсняетъ фосфоръ.

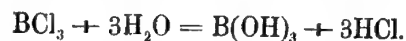
*Кристаллическое* видоизмѣненіе бора получается, если борный ангидридъ накалить съ металлическимъ алюминіемъ. Тогда выдѣленный алюминіемъ боръ растворяется въ избыткѣ сплавленнаго алюминія и кристаллизуется изъ немъ по охлажденіи. Растворяя алюминій въ соляной кислотѣ, мы получаемъ боръ въ видѣ темныхъ, болѣе или менѣе прозрачныхъ, квадратныхъ кристалловъ, имѣющихъ удѣльный вѣсъ 2,63 \*). По блеску, лучепреломленію и твердости эти кристаллы очень сходны съ алмазомъ. Кристаллическій боръ весьма постояненъ; онъ не пзмѣняется при накаливаніи на воздухѣ и не окисляется кислотами. При сплавленіи съ жѣдкимъ кали онъ даетъ борную соль; накаленный въ атмосферѣ хлора, онъ сгораетъ.

Хлористый боръ  $\text{BCl}_3$  получается накаливаніемъ бора въ струѣ хлора, или же при пропусканіи хлора чрезъ накаленную смѣсь борнаго ангидрида и угля (ср.  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ):

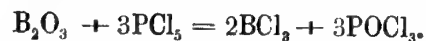


(\*) По новымъ изслѣдованіямъ эти кристаллы представляютъ не чистый боръ, но заключаютъ алюминій и уголь.

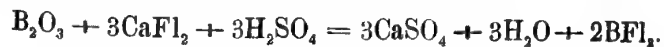
Хлористый боръ есть безцвѣтная жидкость, кипящая при  $18^\circ$ ; удѣльный вѣсъ ея = 1,35. Плотность ея паровъ = 58,6 ( $\text{H} = 1$ ) или = 4,0 (воздухъ = 1), соответственно частичной формулѣ  $\text{BCl}_3 = 117,2$ . Онъ сильно дымится на воздухѣ и, подобно другимъ галогеннымъ металлодамъ, разлагается водою на борную кислоту и хлороводородъ:



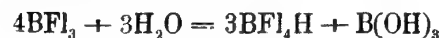
Хлористый боръ можетъ быть полученъ также дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на борный ангидридъ:



**Фтористый боръ**  $\text{BF}_3$  вполне сходенъ съ фтористымъ кремніемъ и получается одинаковыми способами: дѣйствуютъ фторо-водородомъ на борный ангидридъ или же нагреваютъ смѣсь ангидрида и фтористаго кальція съ крѣпкой сѣрной кислотою (срав. стр. 151).



Фтористый боръ есть безцвѣтный газъ, сильно дымящійся на воздухѣ; удѣльный вѣсъ его = 34 ( $\text{H} = 1$ ), соответственно молекулярной формулѣ  $\text{BF}_3 = 68$ . Онъ весьма легко растворяется въ водѣ. При стояніи этотъ растворъ выдѣляетъ борную кислоту, а въ растворѣ имѣется *боро-фтороводородистая кислота*:



Реакція эта вполне аналогична съ реакціею образованія бремне-фтороводорода изъ  $\text{SiF}_4$  (ср. стр. 152). Боро-фтороводородъ представляетъ кислоту, извѣстную только въ растворѣ и въ видѣ солей.

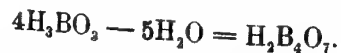
**Борная кислота**  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или  $\text{B}(\text{HO})_3$ . Въ нѣкоторыхъ вулканическихъ мѣстностяхъ, преимущественно въ Италіи, въ Тосканѣ, выдѣляются изъ трещинъ земли водяные пары, заключающіе небольшое количество борной кислоты (*fumarole* и *suffioni*). Эти пары заставляютъ вхо-

дять въ бассейны съ водою (lagoni). Изъ насыщенныхъ растворовъ, по охлажденіи, кристаллизуется сырая борная кислота; она встрѣчается также въ видѣ минерала *сассолина*. Для полученія чистой борной кислоты горячій растворъ буры, или борнонатріевой соли, осаждаютъ соляной кислотой.

Борная кислота представляетъ безцвѣтныя, блестящія листочки, которые растворяются въ 25 ч. воды при  $+14^{\circ}$ , а въ 3 частяхъ при  $100^{\circ}$ . Растворъ имѣетъ слабо кислую реакцію. Замѣчательно, что онъ, подобно щелочнымъ растворамъ, окрашиваетъ куркумовую бумажку въ *краснобурый* цвѣтъ. Спиртовый растворъ борной кислоты горитъ *зеленымъ* пламенемъ. Обѣими реакціями борная кислота легко можетъ быть охарактеризована.

Будучи нагрѣта до  $100^{\circ}$ , борная кислота отдаетъ частицу воды и переходитъ въ *ангидро-кислоту*  $\text{HBO}_2$ , которая при накаливаніи образуетъ *ангидридъ*  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Бѣлая легкоплавкая стекловидная масса, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,8, которая только при сильномъ накаливаніи нѣсколько летуча. Въ водѣ ангидридъ растворяется, образуя борную кислоту.

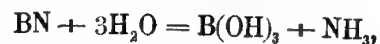
Борная кислота представляетъ кислоту только весьма слабую, которая вытѣсняется изъ ея солей почти всѣми другими кислотами. При славленіи же, вслѣдствіе нелетучести ея ангидрида, она вытѣсняетъ почти всѣ другія кислоты изъ солей ихъ. Ни  $\text{B(OH)}_3$ , ни  $\text{BO}_2\text{H}$  не образуютъ соответствующихъ солей. Обыкновенныя борныя соли, напр. бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , производятся отъ ангидрокислоты  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , которую можно назвать тетраборною (стр. 233):



Подробности относительно борныхъ солей изложены при бурѣ.

**Азотный боръ**  $\text{NB}$  образуется при накаливаніи аморфнаго бора въ струѣ азота или амміака, и если смѣсь борнаго ангидрида и угля сильно прокалить въ воздухѣ или азотѣ. Бѣлый аморфный порошокъ, который въ пламени газовой горѣлки выдѣляетъ весьма яркій зеленовато-бѣ-

лый свѣтъ. Реагируя на перегрѣтые водяные пары, онъ образуетъ борную кислоту и амміакъ:



реакція, которая, быть можетъ, будетъ служить для технического добыванія амміака изъ азота.

### Періодическая система элементовъ.

Въ предъидущемъ были рассмотрены четыре группы элементовъ и соединенія ихъ съ водородомъ, галоидами и кислородомъ. Замѣчательныя соотношенія элементовъ каждой группы, а также четырехъ группъ между собою, на которыя неоднократно было указано, выступаютъ еще разительнѣе, если разсматривать элементы въ той связи, въ которой они являются въ *періодической системѣ элементовъ*. Мѣсто занимаемое элементомъ въ этой системѣ до высокой степени определяетъ весь его физическій и химическій характеръ.

Періодическая система основана на группировкѣ элементовъ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса. Уже давно обращали вниманіе на замѣчательныя законности, проявляющіяся между атомными вѣсами аналогичныхъ элементовъ, но только въ 1869 году Д. Менделѣевъ показалъ, что всѣ элементы подчинены одному общему закону *періодичности*, по которому свойства ихъ *находятся въ періодической зависимости отъ величины атомнаго вѣса* \*).

Если расположить элементы по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, то мы замѣчаемъ, что черезъ нѣкоторый промежутокъ являются элементы сходные съ предыдущими. Такимъ образомъ проявляется нѣсколько періодовъ, выражаемыхъ въ слѣдующихъ горизонтальныхъ рядахъ

\*) Относительно участія Лотара Мейера въ установленіи періодической системы мы отсылаемъ къ оригинальнымъ статьямъ (стр. 246).



Li	Be	B	C	N	O	Fl				
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
	Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br			
Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—		Ru	Rh	Pd
	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J			
Cs	Ba (LaCeDi)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—(Er)	—	Ta	W	—	—	—	Os	Jr	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—			

Эта же самая группировка, вмѣстѣ съ атомными вѣс-  
ми элементовъ, изображена и на таблицѣ на стр. 247.  
При такомъ изображеніи необходимо имѣть въ виду, что  
главная аналогія (гомологія) трехъ большихъ періодовъ  
выражается въ трехъ непрерывныхъ горизонтальныхъ  
рядахъ (стр. 244), и что размѣщеніе ихъ въ двѣ строки  
соотвѣтствуетъ только второстепенной двойной аналогіи  
съ двумя малыми періодами.

Въ периодической системѣ до значительной степени выражается весь характеръ данного элемента; мѣсто занимаемое имъ опредѣляетъ почти всѣ физическія и химическія свойства его, — какъ это въ послѣдствіи будетъ изложено при отдѣльныхъ группахъ металловъ. Здѣсь мы ограничимся главнымъ образомъ указаніемъ на связь между атомными вѣсами элементовъ и ихъ атомностью, опредѣляющей формы а слѣдовательно до нѣкоторой степени и свойства соединений \*).

При первоначальномъ установлении периодической системы требовалось было изменить некоторые принятые тогда атомныя числа. Такъ для итдія Jn атомный вѣсъ измененъ былъ въ 113 (вмѣсто

\*) Желающим ближе ознакомиться съ периодической системой указываемъ на слѣдующія статьи: *Д. Менделѣевъ*: Журналъ Русск. Хим. Общ. I томъ, стр. 60, II т. стр. 14, III т. стр. 25; *Ann. Chem. Phar. Supp. B. VIII* p. 133 и томъ 188 стр. 45 и его «Основы Химии». 3-е изд. *Lothar Meyer*: *Ann. Chem. Phar. Supp. B. VII* p. 354, и его *Moderne Theorien der Chemie*, 3-е издание 1878 г.

Періодическѣя система элементѣвъ.

	I группа.	II группа.	III группа.	IV группа.	V группа.	VI группа.	VII группа.	VIII группа.
Н-соединенія Выше со- единенія	— R <sub>2</sub> O	— RO	— R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>2</sub>	RH R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(R <sub>2</sub> H) (RO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub> , RO)
Періоды Радъ	H 1	Be 9	B 13	C 12	N 14	O 16	F 19	
1-й 1-й.	Li 7							
2-й 2-й.	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35	
3-й { 4-й {	K 39 Cu 63	Ca 40 Zn 65	Sc 45 Ga 70	Ti 48 —	V 51 As 75	Cr 52 Se 78	Mn 55 Br 80	Fe 56 Co 58 Ni 58
5-й { 6-й {	Rb 85 Ag 108	Y 89 Cd 112	— Jn 113	Zr 90 Sn 118	Nb 94 Sb 122	Mo 96 Te 125	— J 127	Ru 104 Rh 104 Pd 106
7-й { 8-й { 9-й { 10-й {	Cs 132 — Au 197	Ba 137 — Hg 200	(La 139 Ce 140 Di 144) — (Fr 178) Tl 204	— — Pb 206	— — Ta 183 Bi 210	— — W 184 —	— — — —	Os (198) Ir 192 Pt 196
11-й.	—	—	—	(Th 234)	—	Ur 240	—	

Атомные веса элементовъ округлены; заключенные въ скобки не установлены еще окончательно.

75,8) а для урана в 240 (вместо 120); все подобные изменения теперь оправданы экспериментальными исследованиями. Поэтому не подлежит сомнению что и для теллура настоящий атомный вес окажется несколько меньше найденного (128), какъ это требуется его положениемъ въ системѣ. Тоже самое относится и до осмия (найдено 198), — тѣмъ болѣе и для иридия новѣйшія исследования установили меньшій весъ (192,7), чѣмъ принималось прежде (197).

Далѣе на основаніи періодической системы предвидѣлось существованіе новыхъ неизвѣстныхъ элементовъ, соответственно не занятымъ мѣстамъ въ системѣ. Дѣйствительно два такихъ пробѣла теперь пополнены открытіемъ *галлія* Ga = 70 и Скандія Sc = 45; свойства ихъ вполне оказались согласными съ выводимыми на основаніи системы. Теперь между элементами четырехъ первыхъ періодовъ недостаетъ только двухъ (срав. стр. 244): элементъ стоящій между галліемъ и мышьякомъ, низшій гомологъ олова, съ атомнымъ весомъ около 73, и первый гомологъ марганца (Mn), стоящій между молибденомъ и рутеніемъ, съ атомнымъ весомъ около 100. Пробѣлы въ 5-мъ и 6-мъ рядѣ вѣроятно объясняются особенной функцией третьяго большаго періода.

Весьма наглядно въ періодической системѣ представляется отношеніе металловъ къ металлоидамъ. Первые члены всѣхъ періодовъ составлены изъ болѣе электро-положительныхъ основныхъ металловъ Li Na K Rb Cs, называемыхъ щелочными. Основной характеръ ослабляется въ послѣдующихъ гетерологичныхъ членахъ и постепенно переходитъ въ электро-отрицательный кислотный характеръ металлоидовъ; послѣдними членами являются болѣе энергичные металлоиды F, Cl, Br и J. Притомъ мы видимъ, что въ послѣдующихъ періодахъ, съ болѣе высокими атомными весами, основность преобладаетъ надъ кислотностью: въ первомъ періодѣ имѣется 5 металлоидовъ B, C, N, O и F, во второмъ періодѣ 4 (Si, P, S и Cl), а въ двухъ большихъ періодахъ только по три металлоида (As, Se, Br и Sb, Te, J). Съ металлоиднымъ характеромъ связано свойство давать съ водородомъ летучія соединенія; такіе же соединенія металлоиды и образуютъ съ углеводородными группами (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), которыя во многихъ отношеніяхъ сходны съ водородомъ. Это послѣднее свойство простирается и на принадлежащіе къ металлоидамъ мало основные металлы; соединенія ихъ съ углеводородными группами, к. т. Mg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, называемыя *металлоорганическими* соединеніями, вполне сходны съ H—соединеніями металлоидныхъ элементовъ. По этому все члены двухъ малыхъ періодовъ даютъ также металло-органическія соединенія, постоянство которыхъ однако постепенно уменьшается съ возрастаніемъ основности; въ трехъ же большихъ періодахъ способность эта простирается только до Zn, Cd и Hg (начиная отъ Br, J и Bi).

Вслѣдствіе противоположнаго характера (металлическаго и металлоиднаго) двухъ концовъ періодовъ въ таблицѣ, выражающей двойную періодичность трехъ большихъ періодовъ, въ семи главныхъ вертикальныхъ аналогичныхъ группахъ мы имѣемъ по двѣ подгруппы: правая болѣе металлическаго основнаго — лѣвая болѣе металлоиднаго характера. Такъ въ столбцѣ V имѣется болѣе основная пол-

группа V, Nb, Ta и металлоидная As, Sb, Bi; въ столбцѣ II находятся сильно основные металлы Ca, Sr, Ba и менѣе основные тяжелые металлы Zn, Cd, Hg. Элементы группы VIII составляютъ постепенный переходъ отъ первыхъ къ послѣднимъ.

Главный выводъ, неизбѣжно вытекающій изъ закона періодичности, есть тотъ, что различные элементарные атомы представляютъ уплотненіе одного и того же первоначальнаго вещества; только тогда становится понятнымъ, что свойства элементовъ суть функции изъ атомнаго веса. Прежде полагали, что эта первоначальная матерія есть водородъ (гипотеза Prout'a), потому что атомные веса всѣхъ элементовъ казались кратными атомнаго веса водорода. Но новыя исследования Stas'a, произведенныя съ необычайной точностью показали, что предположеніе это ошибочно. Имъ установлены слѣдующія атомныя числа, отнесенныя къ водороду = 1:

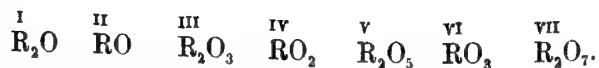
Кислородъ	O =	15,960
Хлоръ	Cl =	35,368
Бромъ	Br =	79,750
Іодъ	I =	126,533
Серебро	Ag =	107,660
Калій	K =	39,040

Употребляемые обыкновенно, какъ и въ этомъ учебникѣ, атомныя числа суть только округленныя, такъ какъ это достаточно для обыкновенныхъ цѣлей.

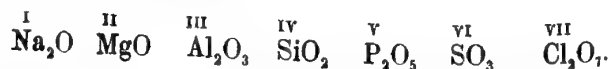
*Связь между атомностью и періодичностью.* Группа I таблицы обнимаетъ одно-атомные, группа II дву-атомные металлы. Въ группѣ III находится трехатомный металлоидъ боръ и трехатомные металлы Al, Sc, Y и Ga, In, Tl. Въ четырех-атомной группѣ углерода атомность достигаетъ своего максимума. Затѣмъ, съ повышеніемъ атомнаго веса, атомность постепенно понижается: группа азота (V) трехатомна, группа кислорода (VI) двухатомна, группа галогеновъ (VII) одноатомна. Такая атомность элементовъ опредѣляется ихъ соединеніями съ водородомъ и съ углеводородными группами, (см. стр. 248), или гдѣ таковыхъ не существуетъ, какъ для многихъ металловъ, галогенными соединеніями:

		IV		III		II		I	
		CH <sub>4</sub>		NH <sub>3</sub>		OH <sub>2</sub>		FH	
I	LiCl	II	BeCl <sub>2</sub>	III	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	NCl <sub>3</sub>	OCl <sub>2</sub>	Fl <sub>2</sub>
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>3</sub>	SCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>			

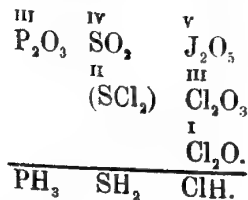
Элементы первых четырех групп неспособны образовывать съ галоидами высшихъ соединенийъ. Но мы знаемъ, что высшіе аналоги азота, кислорода и хлора способны соединяться также съ большимъ количествомъ галондныхъ атомовъ (срав. стр. 164), напр.  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{JCl}_3$ . Эта высшая атомность элементовъ трехъ послѣднихъ группъ еще яснѣе выражается надъ кислородными соединениями. Если мы сопоставимъ высшіе окислы элементовъ семи аналогичныхъ группъ, способные образовывать соли (*соляные окислы*), то мы получимъ слѣдующій рядъ предѣльныхъ формъ:



Поэтому элементы первыхъ четырехъ группъ въ соединенияхъ съ кислородомъ проявляютъ ту же самую атомность какъ и въ соединенияхъ съ водородомъ и галондами. Для трехъ послѣдующихъ же группъ, мы замѣчаемъ постепенно увеличивающуюся атомность въ высшихъ соляныхъ окислахъ. Для уясненія, сопоставимъ элементы второй группы, такъ какъ фторъ и кислородъ не даютъ кислородныхъ соединенийъ:



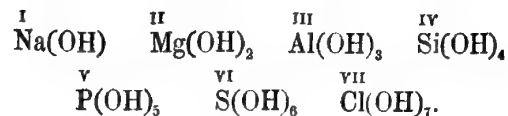
Кромѣ этихъ высшихъ окисловъ, элементы трехъ послѣднихъ группъ способны образовывать низшіе окислы, возвращаясь такимъ образомъ къ водородной атомности:



Эта послѣдовательность и законность въ измѣненіи атомности въ кислородныхъ соединенияхъ явно опредѣ-

ляется періодическою системою элементовъ. Изъ этого мы должны заключить, что относительно кислорода элементы трехъ послѣднихъ группъ дѣйствительно проявляютъ различную атомность, которая однако (за немногими исключеніями) мѣняется только изъ четнаго числа въ четное, а изъ нечетнаго въ нечетное, и что эти соединения нельзя объяснить на основаніи постоянной (водородной) атомности цѣнеобразнымъ сдѣленіемъ кислородныхъ атомовъ (срав. стр. 166).

Совершенно аналогично окисламъ, представляются и гидраты или гидроксиды этихъ семи группъ. Мы имѣемъ слѣдующій рядъ высшихъ или предѣльныхъ гидратовъ:

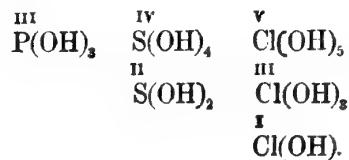


Гидраты элементовъ первыхъ четырехъ группъ существуютъ въ свободномъ состояніи, за исключеніемъ гидрата углерода  $\text{C}(\text{OH})_4$ . Сильно щелочной характеръ гидратовъ группы I ( $\text{NaOH}$ ) постепенно ослабляется и переходитъ въ слабо кислотный  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Гидраты же послѣднихъ трехъ группъ, имѣющіе кислотный характеръ или не существуютъ, или весьма непостоянны. Отдавая 1, 2 или 3 частицы воды, они переходятъ въ кислоты:



Основность этихъ кислотъ равняется количеству атомовъ водорода въ  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SH}_2$  и  $\text{ClH}$ .

Подобнымъ образомъ содержатся непредѣльные гидраты:



Отъ гидрата  $S(OH)_2$  производится кислота  $SO_2H_2$  (сѣрнистая), отъ гидрата  $Cl(OH)_2$  кислота  $ClO_2H$  (хлорноватая), отъ гидрата  $Cl(OH)_3$  кислота  $ClO_3H$  (хлористая). Гидраты  $P(OH)_3$ ,  $S(OH)_2$ ,  $Cl(OH)_3$  непостоянны и извѣстны только въ ихъ производныхъ.

Высшими гидратами объясняется также, во многихъ случаяхъ, существованіе такъ называемыхъ соединенийъ съ кристаллизационной водою, или обыкновенныхъ гидратовъ. Такъ гидратъ  $H_2SO_4 + 2H_2O$  (стр. 185) соответствуетъ формулѣ  $S(OH)_6$ ; гидратъ  $HNO_3 + 2H_2O$  (стр. 195) формулѣ  $N(OH)_5$ ; гидратъ  $HClO_4 + 2H_2O$  формулѣ  $ClO(OH)_3$ . Эти гидраты, уподобляемые многоосновнымъ кислотамъ, въ большинствѣ случаевъ не даютъ соответствующихъ солей, такъ какъ кислотность гидроксильныхъ группъ слишкомъ слаба, чтобы замѣщать весь водородъ металлами. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ однако извѣстны подобныя соли. Такъ многометаллыя соли іодной кислоты, к. т.  $JO(OAg)_2$  и  $JO_2(OAg)_3$  (срав. іоднатріевую соль) очевидно производятся отъ предѣльнаго гидрата  $J(OH)_7$ .

Такимъ образомъ, кажущіяся аномаліи въ ученіи объ атомности находятъ себѣ полное выраженіе въ періодической системѣ элементовъ. Элементы способны обнаруживать, въ определенныхъ предѣлахъ, различную атомность (ср. стр. 165). Основной принципъ атомности, — что атомы проявляютъ различное количественное сродство и что соединения ихъ происходятъ взаимнодѣйствіемъ отдѣльныхъ единицъ сродства, — остается нетронутымъ и есть только выраженіе неоспоримыхъ фактовъ.

## МЕТАЛЛЫ.

Хотя нельзя рѣзко разграничить металлы отъ металлоидовъ, но они по общему характеру представляютъ явную противоположность, какъ это и выражается въ періодической системѣ элементовъ. Въ физическомъ отношеніи характеръ металловъ опредѣляется тепло-и электро-проводностью ихъ, а также ихъ наружнымъ видомъ.

Въ химическомъ же отношеніи онъ проявляется главнымъ образомъ въ основности кислородныхъ соединений, хотя съ увеличеніемъ числа присоединенныхъ къ металлу кислородныхъ атомовъ, основность постепенно уменьшается и переходитъ въ кислотность.

## Физическія свойства металловъ.

Всѣ металлы, за исключеніемъ лишь ртути, суть твердые, мало летучія тѣла; всѣ они непрозрачны и только нѣкоторые, выплющенные въ весьма тонкіе листочки, слегка просвѣчиваютъ, к. напр. золото. Въ сплошныхъ массахъ они имѣютъ бѣлый или сѣрый цвѣтъ; только золото и мѣдь ярко окрашены.

Всѣ металлы кристаллизуются въ формахъ правильной системы, за исключеніемъ немногихъ проявляющихъ также металлоидный характеръ. Такъ сурьма и висмутъ окристаллизованы въ гексагональной, а олово въ квадратной системѣ.

Удѣльный вѣсъ металловъ весьма различенъ и доходитъ отъ 0,59 до 22,4, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

Осмій	22,4	Марганецъ	8,0
Иридій	22,3	Желѣзо	7,8
Платина	21,4	Олово	7,3
Золото	19,3	Цинкъ	7,1
Ртуть	13,59	Сурьма	6,7
Талій	11,9	Мышьякъ	5,9
Палладій	11,8	Хромъ	5,9
Свинецъ	11,3	Алюминій	2,56
Серебро	10,5	Магній	1,75
Висмутъ	9,8	Кальцій	1,58
Мѣдь	8,9	Рубидій	1,52
Никкель	8,8	Натрій	0,97
Кадмій	8,6	Калій	0,86
Кобальтъ	8,5	Литій	0,59

Въ общемъ удѣльные вѣса металловъ, какъ и металлоидовъ, возрастаютъ съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ; притомъ замѣчается, что они находятся въ явной періодической зависимости отъ послѣднихъ. Первые члены



Кадмій	+	315°	Желѣзо	+	2100°
Свинець	+	334°	Платина	+	2000°
Цинкъ	+	423°	Прмдй	+	2500°

Съ уменьшеніемъ плавкости уменьшается и летучесть. Ртуть кипитъ при 360°, калий, натрій и цинкъ перегоняются около 440°, и даже самые тугоплавкіе металлы нѣсколь-ко летучи, особенно при дѣйствіи сильнаго гальваничес-каго тока.

Вслѣдствіе большой вязкости, почти всѣ металлы легко выплющиваются въ листы и вытягиваются въ проволоку; лучше всѣхъ плющаются золото и серебро. Только нѣко-торые металлы, к. т. сурьма и висмутъ, имѣющие металло-идный характеръ, хрупки и могутъ стираться въ поро-шокъ. Всѣ эти физическія свойства находятся въ явной періодичной зависимости отъ атомныхъ вѣсовъ.

#### Теплоемкость элементовъ и теплотные п.и.

Изъ физическихъ свойствъ въ химическомъ отношеніи наиболѣе важна теплоемкость металловъ, такъ какъ это свойство можетъ служить намъ для опредѣленія атомна-го вѣса нелетучихъ металловъ.

Чтобы нагрѣть одно и тоже вѣсовое количество различ-ныхъ металловъ или тѣлъ вообще до одинаковой темпе-ратуры, требуются весьма различныя количества тепла. Это видно изъ слѣдующаго опыта. Если мы къ 1 фунту воды при 0° нальемъ 1 фунтъ воды при 100°, то полу-чаемая смѣсь двухъ фунтовъ воды будетъ имѣть темпе-ратуру равную 50°. Количество тепла, требуемое для на-грѣванія 1 вѣс. части воды на 1° Ц., для всѣхъ темпера-туръ отъ 0° до 100°, почти вполнѣ одинаково; оно наз-вано единицею тепла или калоріею (ср. стр. 70). Если же къ 1 фунту воды при 0° прильемъ 1 фунтъ ртути при 100°, то температура воды и ртути окажется равною + 3,2°. Слѣдовательно, ртуть охлаждаясь на 96,8° (отъ 100° до 3,2°) выдѣлила 3,2 единицы тепла. Поэтому количества теп-ла, заключающіяся въ равныхъ вѣсовыхъ частяхъ воды и

относятся какъ 96,8 къ 3,2, т. е. теплоемкость жидкой ртути, отнесенная къ теплоемкости воды, принятой = 1, будетъ  $\frac{3,2}{96,8} = 0,0332$ .

Сличая найденныя такимъ образомъ теплоемкости твер-дыхъ элементовъ съ ихъ атомными вѣсами, мы тотчасъ находимъ, что онѣ обратно пропорціональны послѣднимъ, и что поэтому произведение изъ теплоемкости и атомна-го вѣса есть величина постоянная для всѣхъ элементовъ, за исключеніемъ весьма немногихъ. Этотъ фактъ най-денъ былъ въ 1820 году французскими физиками Дюлон-гомъ и Петти. Атомы поэтому имѣютъ одинаковую те-плоемкость—законъ Дюлонга и Петти. Теплоемкости эле-ментовъ въ твердомъ состояніи выражены въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ W обозначаетъ теплоемкость, А атомный вѣсъ, а  $W \times A$  = атомной теплоемкости:

Элементы.		W	A	W×A
Литій	Li	0,9 03	7	6,6
Бериллій	Be	0,407	9,3	3,8
Боръ аморф.	B	0,230	11	2,5
Уголь, графитъ	C	0,174	12	2,1
Алмазъ		0,143		1,7
Натрій	Na	0,293	23	6,7
Магній	Mg	0,245	24	6,0
Алюминій	Al	0,214	27,3	5,8
Кремній крист.	Si	0,165	28	4,6
Фосфоръ желт.	P	0,189	31	5,6
Сѣра ромб.	S	0,177	32	5,7
Калий	K	0,166	39	6,5
Кальцій	Ca	0,170	40	6,8
Марганецъ	Mn	0,122	54,8	6,7
Желѣзо	Fe	0,113	56	6,3
Кобальтъ	Co	0,106	58,6	6,2
Никкель	Ni	0,107	58,6	6,3
Мѣдь	Cu	0,093	63,3	6,0
Цинкъ	Zn	0,095	65	6,2
Мышьякъ	As	0,081	75	6,1
Селенъ крист.	Se	0,080	78	6,4
Бромъ тверд.	Br	0,084	79,7	6,7
Цирконій	Zr	0,066	90	6,0
Молибденъ	Mo	0,072	96	6,9

Элементы		W	A	W×A
Рутений	Ru	0,061	103,4	6,3
Родий	Ro	0,058	104	6,0
Палладий	Pd	0,059	106,3	6,3
Серебро	Ag	0,057	107,6	6,1
Кадмий	Cd	0,054	111,6	6,0
Индий	In	0,057	113,4	6,5
Олово	Sn	0,054	117,8	6,6
Сурьма	Sb	0,052	122	6,4
Теллурь	Te	0,047	128	6,0
Йодъ	J	0,054	127	6,8
Лантанъ	La	0,045	139	6,2
Церий	Ce	0,045	140	6,2
Дидимъ	Di	0,043	144	6,5
Вольфрамъ	W	0,033	184	6,1
Осмий	Os	0,031	198	6,2
Иридий	Ir	0,032	192,7	6,4
Платина	Pt	0,032	196,7	6,4
Золото	Au	0,032	196,2	6,4
Ртуть тверд.	Hg	0,032	200	6,4
Таллий	Tl	0,033	204	6,8
Свинецъ	Pb	0,031	206,4	6,5
Висмутъ	Bi	0,030	210	6,5

Изъ приведенной таблицы видно, что атомная теплосмкость металловъ колеблется между 5,9 и 6,8 и что среднимъ числомъ она равняется 6,4. Только теплосмкость нѣкоторыхъ элементовъ оказывается нѣсколько (для S, P, Si и Al) или значительно (для C, B, и Be) ниже средней теплосмкости. Это суть такіе элементы, которые обладаютъ низкимъ атомнымъ вѣсомъ и заключаются въ серединѣ двухъ первыхъ періодовъ; причемъ замѣчается явное періодическое соотношеніе съ атомными вѣсами:

Na	Be	B	C	N	O	Fe
6,7	3,8	2,5	1,9	—	—	—
K	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,5	6,0	5,8	4,6	5,6	5,7	—

Отступленія отъ средней величины объясняются отчасти тѣмъ, что почти всѣ элементы въ различныхъ видо-

измѣненіяхъ (въ кристаллическомъ или аморфномъ видѣ, въ ковнномъ и т. д.) показываютъ нѣсколько различную теплосмкость. Болѣе значительно однако вліяніе температуры. Даннныя въ таблицѣ числа выражаютъ теплосмкость при температурѣ близкой средней. Уже прежде было извѣстно, что съ повышеніемъ температуры теплосмкости нѣсколько возрастаютъ; но только въ последнее время изслѣдованія Вебера показали, что для углерода, бора и кремнія теплосмкость весьма быстро возрастаетъ съ температурою, что она при опредѣленной температурѣ дѣлается почти постоянною и тогда близко подходитъ къ закону Дюлонга и Петти—какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

	W	A	W×A
Алмазъ, графитъ выше 600°	0,45	12	5,4
Боръ выше 600°	0,50	11	5,5
Кремній выше 200°	0,205	23	5,7

Изъ такого близкаго совпаденія найденныхъ теплосмкостей элементовъ съ средней, несомнѣнно выводится существованіе законности и мы должны заключить, что небольшие отступленія обусловливаются второстепенными причинами. Теплосмкость поэтому можетъ служить намъ для опредѣленія атомнаго вѣса элементовъ; атомная вѣсъ близко равняется постоянной величинѣ 6,4, деленной на найденную теплосмкость:

$$A = \frac{6,4}{W}.$$

Выведенные, на основаніи теплосмкости, атомные вѣсы называютъ *тепловыми* или *термическими* паями, и слѣдствіе показало, что они тождественны съ величинами выводимыми изъ плотности паровъ элементовъ или ихъ летучихъ соединеній. Для элементовъ же, не дающихъ ле-

тучихъ соединенийъ, теплоемкость служитъ единственнымъ вѣрнымъ средствомъ къ установленію настоящей величины атома. Такъ напр., для индіа анализомъ установленъ былъ эквивалентный вѣсъ = 37,8 (JnCl); по найденной же теплоемкости 0,0569, атомный вѣсъ равняется  $\frac{6,4}{0,0569} = 112,5$ , число подтверждающее, что устроенный эквивалентный вѣсъ 113,4 (= 37,8  $\times$  3) есть истинный атомный вѣсъ индіа, и что индій есть элементъ трехатомный (JnCl<sub>3</sub>).

Въ сложныхъ твердыхъ соединеніяхъ элементы обыкновенно имѣютъ ту же самую теплоемкость, какъ въ свободномъ состояніи; поэтому молекулярная теплоемкость близко равняется суммѣ атомныхъ теплоемкостей входящихъ въ составъ частицы атомовъ. Поэтому атомная теплоемкость элементовъ, неизвѣстныхъ въ твердомъ состояніи, можетъ быть выведена изъ молекулярной теплоемкости ихъ соединенийъ. Этимъ путемъ получаютъ слѣдующія атомныя теплоемкости: для азота 5,0, для хлора 6,4, для кислорода 4, для фтора 5, для водорода 2,3.

Газообразные элементы обыкновенно имѣютъ меньшую атомную теплоемкость, чѣмъ твердые, какъ видно изъ слѣдующихъ примѣровъ:

	A	W*)	A $\times$ W
Кислородъ	16	0,156	2,5
Водородъ	1	2,405	2,4
Азотъ	14	0,172	2,4
Хлоръ	35,5	0,093	3,3

### Изоморфизмъ.

Какъ изложено на предъидущихъ страницахъ, теплоемкостью твердыхъ тѣлъ прямо опредѣляются относительные вѣса атомовъ, между тѣмъ какъ изъ газовой плотности легучихъ тѣлъ (на основаніи закона Авогадро) выводятся молекулярные вѣса, а изъ нихъ только посредственно атомные вѣса. Третье средство для опредѣленія величины атомовъ и молекулъ, хотя менѣе общее и важное, представляется въ *изоморфизмъ*. Изоморфизмомъ называютъ явленіе, наблюденное впервые Митчерлихомъ

\*) При постоянномъ объемѣ.

(1819 г.), что химически сходныя тѣла, съ одинаковымъ числомъ сходныхъ атомовъ, кристаллизуются въ одинаковыхъ или весьма близкихъ формахъ. Существеннымъ признакомъ изоморфизма двухъ тѣлъ, служитъ еще способность ихъ образовывать изоморфныя смѣси, т. е. кристаллизоваться изъ растворовъ въ однихъ кристаллахъ, содержащихъ обѣ соли въ различныхъ, не пайныхъ, отношеніяхъ. Поэтому, наоборотъ, изъ изоморфизма двухъ тѣлъ можно заключить, что они имѣютъ сходный химическій составъ, заключаютъ одинаковое число атомовъ въ молекулѣ. Слѣдовательно тѣ количества элементовъ, которыя замѣщаютъ взаимно въ изоморфныхъ соединеніяхъ, можно признать за относительные ихъ атомные вѣса. Этимъ путемъ выведены были прежде многіе атомные вѣса. Такъ напр. для кальція, стронція и барія, необразующихъ легучихъ соединенийъ, теплоемкости не были опредѣлены; а изоморфизмъ многихъ соединеній ихъ съ соединеніями магнія, побудилъ призвать тѣ количества этихъ элементовъ, которые замѣщаютъ 24 части (1 атомъ) магнія, за настоящіе ихъ атомные вѣса.

При нынѣшнемъ же состояніи химіи изоморфизму, какъ средству для установленія атомныхъ вѣсовъ, принадлежитъ только второстепенное значеніе. Явленія полиморфизма, по которымъ одно и то же тѣло часто имѣетъ нѣсколько различныхъ кристаллическихъ формъ, показываютъ что кристаллическія формы обуславливаются не только химическими молекулами, но что послѣднія способны соединяться (по неизвѣстнымъ еще законамъ) въ болѣе сложные кристаллическія молекулы, которыя и обуславливаютъ форму кристалла.

Съ другой стороны извѣстно много случаевъ, гдѣ химически несходныя тѣла имѣютъ изоморфныя формы. Такъ напр. двуморфная угленизвестковая соль (Ca CO<sub>3</sub>) въ видѣ известковаго шпата изоморфна съ натріевою селитрою (Na NO<sub>3</sub>), а въ видѣ аррагонита изоморфна съ калиевою селитрою (KNO<sub>3</sub>). Въ подобныхъ случаяхъ одинаковость формы можно еще объяснить одинаковымъ числомъ атомовъ въ молекулѣ; но существуетъ много соединенія (к. напр. SiO<sub>2</sub> и Sh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) съ весьма близкими формами и вполне несходнымъ составомъ. Такія явленія по-

меоморфизма показываютъ что кристаллическими формами тѣлъ, для установленія химическихъ аналогій, слѣдуетъ руководствоваться только съ большою осмотрительностью. Не смотря на то, въ общемъ, все таки химически сходныя тѣла имѣютъ сходныя формы, особенно если при установленіи сходства элементовъ руководствоваться ихъ положеніемъ въ періодической системѣ. Послѣдняя и въ изоморфизмѣ находитъ явное подтвержденіе. Такъ напр. натріевыя соединения изоморфны съ соединениями серебра и закисной мѣди, соли марганцовой кислоты ( $\text{HMnO}_4$ ) съ солями хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ), соли сѣрной и селеновой кислотъ съ солями хромовой и молибденовой кислотъ; вообще всѣ близко стоящіе въ періодической системѣ элементы часто гомеоморфны. Нѣкоторыя подробности будутъ указаны при отдѣльныхъ группахъ металловъ.

### Химическія свойства металловъ.

Металлы обыкновенно легко соединяются съ металлоидами, образуя съ ними весьма характерныя соединенія, свойства которыхъ существенно разнятся отъ составляющихъ ихъ элементовъ. Чѣмъ больше химическая разность двухъ тѣлъ (т. е. металловъ и металлоидовъ, оснований и кислотъ), тѣмъ энергичнѣе вообще проявленіе между ними химическаго сродства, тѣмъ болѣе охарактеризованы и постоянны происходящія соединенія. Какъ мы видѣли, аналогичные элементы (группы хлора и группы сѣры) образуютъ между собою мало характерныя соединенія; подобно тому и металлы при сплавленіи даютъ неопредѣленные соединенія, называемыя сплавами.

Сплавы для твердаго состоянія представляютъ то же самое явленіе, какъ растворы для жидкаго состоянія.

Растворы и сплавы составляютъ переходъ отъ механическихъ смѣсей къ настоящимъ химическимъ соединеніямъ. Въ обоихъ случаяхъ составныя части имѣютъ только весьма слабое взаимное сродство и сочетаются почти во всѣхъ пропорціяхъ—сочетанія поэтому также называются *неопредѣленными соединеніями* (срав. стр. 73).

Однако мы знаемъ, что въ многихъ растворахъ существуютъ опредѣленные соединенія; такъ, въ водномъ растворѣ сѣрной кислоты предсуществуетъ гидратъ  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , въ водной азотной кислотѣ—гидратъ  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; многія соли, выделяющіяся изъ воды съ кристаллизационной водою, находятся въ этомъ видѣ уже въ растворахъ. Подобнымъ образомъ, вѣроятно, содержатся и сплавы; выкристаллизовываясь изъ сплавленнаго состоянія, они даютъ кристаллы, которые представляютъ опредѣленные соединенія по пайнымъ пропорціямъ; такъ сурьма и цинкъ даютъ кристаллическій сплавъ состава  $\text{Sb}_2\text{Zn}_3$ . Этотъ двойной характеръ механической смѣси и химическаго соединенія и выражается въ свойствахъ сплавовъ. Многія свойства ихъ составляютъ среднее свойствъ, входящихъ въ составъ ихъ металловъ. На этомъ и основывается техническое примѣненіе сплавовъ; комбинируя металлы различныхъ свойствъ, мы можемъ получить сплавы желаемого свойства. Такъ золоту и серебру, которыя въ чистомъ состояніи весьма мягки, придаютъ большую твердость прибавленіемъ цинка или олова. Въ другихъ же свойствахъ сплавовъ проявляется уже нѣсколько характеръ химическаго соединенія. Такъ, температура плавленія сплавовъ, не представляя среднее, обыкновенно бываетъ ниже температуръ плавленія составныхъ металловъ. Сплавъ 8 ч. свинца, 15 ч. висмута, 4 ч. олова и 3 ч. кадмія плавится уже при  $65^\circ$ , хотя въ отдѣльности каждый изъ этихъ металловъ плавится выше  $200^\circ$ .

Ртуть способна растворять почти всѣ металлы; получаемые сплавы называются *амальгамами* или *сортушками* и часто кристаллизуются.

Съ водородомъ, который въ химическомъ отношеніи вполне имѣетъ металлическій характеръ, вѣроятно, по причинѣ летучести его, металлы обыкновенно не способны давать соединенія или сплавы. Только мѣдь образуетъ порошкообразное соединеніе  $\text{CuH}$ , а палладій, растворяя его въ значительной степени, образуетъ съ нимъ родъ сплава. Въ способности сурьмы, которую обыкновенно причисляютъ къ металламъ, давать съ водородомъ летучее соединеніе  $\text{SbH}_3$ , рѣзко проявляется ея металлоидный характеръ. По новымъ изслѣдованіямъ калий и натрій при

300—400° поглощаетъ водородъ, образуя съ нимъ соединения  $K_2H$  и  $Na_2H$ , похожія на сплавы.

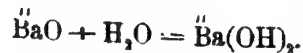
Галогидныя соединенія металловъ. Съ галогидами хлоромъ, бромомъ, іодомъ и фторомъ всѣ металлы способны образовать соединенія, которыя обыкновенно весьма постоянны и не разлагаются водою при обыкновенной температурѣ. Образуются въ большинствѣ случаевъ прямымъ соединеніемъ металловъ съ галогидами, галогидные металлы съ другой стороны могутъ быть получаемы дѣйствіемъ галогидныхъ кислотъ на окиси, гидраты и углекислыя соли металловъ; въ этомъ проявляется ихъ полное сходство съ кислородными солями.

Соотвѣтственно различной атомности металловъ существуютъ слѣдующіе типы галогидныхъ соединеній:



Еще яснѣе высшая атомность металловъ выступаетъ при болѣе постоянныхъ кислородныхъ соединеніяхъ.

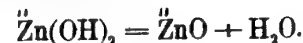
Окислы и гидраты металловъ. Сродство кислорода въ металламъ весьма различно. Нѣкоторые металлы уже при обыкновенной температурѣ окисляются на влажномъ воздухѣ и разлагаютъ воду уже на холоду: сюда относятся главнымъ образомъ такъ называемые щелочные и щелочно-земельные металлы, т. е. принадлежащіе въ группѣ калия и кальція. Окиси этихъ металловъ растворяются въ водѣ и образуютъ *гидроксиды* или *гидраты*, которые имѣютъ сильно-щелочной характеръ:



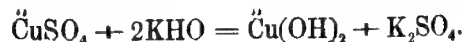
Эти гидраты весьма постоянны и большей частью не разлагаются при накаливаніи.

Другіе металлы окисляются только при накаливаніи и разлагаютъ воду только при высокихъ температурахъ. Окислы ихъ не растворяются въ водѣ и не даютъ гидра-

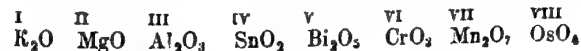
товъ. На оборотъ, гидраты ихъ при нагреваніи легко образуютъ безводныя окиси:



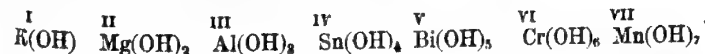
Они имѣютъ менѣе сильный основной характеръ и растворимыя соли ихъ, обыкновенно показываютъ кислую реакцію. Наконецъ, другіе металлы, называемые *благородными*, к. т. золото и платина, вовсе не способны прямо соединяться съ кислородомъ. Окиси ихъ, получаемыя другими путями, при накаливаніи легко отдаютъ кислородъ. Общій способъ полученія гидратовъ и окисей металловъ двухъ послѣднихъ родовъ состоитъ въ дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на ихъ соли.



Различная атомность металловъ яснѣе всего проявляется въ ихъ соляныхъ окислахъ (срав. стр. 250); соотвѣтственно восьми группамъ періодической системы элементовъ, мы имѣемъ слѣдующіе высшіе соляные окислы:



имъ отвѣчаютъ высшіе гидраты:



Окиси и гидраты первыхъ двухъ формъ имѣютъ сильно основной характеръ и соединяются исключительно съ кислотными гидратами. Окиси и гидраты двухъ послѣдующихъ формъ также имѣютъ преимущественно основной характеръ, но они проявляютъ уже нѣкоторую кислотность. Они растворяются обыкновенно въ щелочахъ и способны образовать съ основаніями солеобразныя соединенія, въ которыхъ водородъ гидрата замѣненъ металломъ, напр.  $\text{Al(ONa)}_3$ . Эти высшіе гидраты мало постоянны, легко отдаютъ воду и переходятъ въ *мета-гидраты*, сохраняющіе кислотный характеръ. Такъ, отъ гидрата  $\text{Al(OH)}_3$  производится гидратъ  $\text{AlO.OH}$ , дающій солеобразныя производныя, напр.  $\text{AlO.OK}$ : гидратъ олова  $\text{Sn(OH)}_4$  образуетъ кислоту  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  и соли  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ .

Наконецъ, высшіе окислы трехъ послѣднихъ группъ имѣютъ уже вполне кислотный характеръ, и образуютъ соли только съ основаніями. Высшіе гидраты ихъ или не существуютъ, или мало постоян-

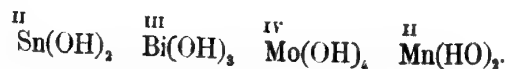
ны; отдавая 1, 2 и 3 частицы воды они образуют кислоты (стр. 251), напр.:



Имъ соответствующи:



Металлы четырехъ послѣднихъ группъ, подобно металлоидамъ (стр. 252) способны образовывать также окиси и гидраты меньшей предѣльности, въ которыхъ поэтому проявляется меньшая атомность металловъ:



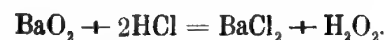
Эти низшія формы окисленія имѣютъ уже основныя свойства, и тѣмъ большія, чѣмъ дальше онѣ отдалены отъ предѣльныхъ формъ: онѣ почти вполне содержатся какъ соответствующія формы окисленія металловъ трехъ первыхъ группъ.

Мы поэтому видимъ, что металлы четырехъ послѣднихъ группъ, подобно металлоидамъ, въ соединеніяхъ съ кислородомъ (а также съ галоидами) проявляютъ различную атомность. Однако для нихъ явленія измѣнчивой атомности кажутся болѣе сложными, чѣмъ для металлоидовъ. По видимому, атомность нѣкоторыхъ металловъ, въ соляныхъ окислахъ, способна мѣняться также изъ четнаго числа въ нечетное. Однако, эти отношенія пока дурно обслѣдованы, такъ какъ по нелетучести большинства металлическихъ соединений, мы не обладаемъ вѣрными способами для опредѣленія настоящей величины частицъ; быть можетъ, что большая часть кажущихся аномалій, подобно какъ для углеродныхъ соединений, объясняется цѣлебнымъ сложениемъ однородныхъ и металлическихъ атомовъ (срав. ртуть и мѣдь).

Когда металлъ способенъ образовать двѣ степени окисленія, дающія съ кислотами соли, то низшую степень называютъ *закисью*, а высшую *окисью*; производящіяся же отъ нихъ соли называютъ солями закиси и окиси—напр. закись олова  $\text{SnO}$  и окись олова  $\text{SnO}_2$ . Когда высшая степень окисленія имѣетъ также кислотныя свойства, то такія окиси называютъ также кислотами или ангидридами—напр. оловянный ангидридъ  $\text{SnO}_2$ .

Металлы первыхъ двухъ группъ способны образовывать также высшіе окислы, называемые *перекисями*, напр.  $\text{Na}_2\text{O}_2$

перекись натрія,  $\text{BaO}_2$ , перекись барія. Эти перекиси непостоянны, легко отдаютъ одинъ атомъ кислорода и не способны образовывать соответствующихъ солей. При дѣйствіи разведенныхъ кислотъ они образуютъ перекись водорода:



На основаніи этой реакціи весьма вѣроятно, что въ этихъ перекисяхъ, также какъ и въ перекиси водорода, имѣется цѣлебное строеніе кислородныхъ атомовъ:



При дѣйствіи вѣрныхъ кислотъ, перекиси, выделяя одинъ атомъ кислорода, даютъ соли окисей, а при нагрѣваніи съ соляной кислотой выделяютъ хлоръ:

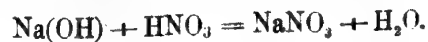


Обыкновенно называютъ также перекисями всѣ окислы съ высокимъ содержаніемъ кислорода, неимѣющие основнаго характера, и которые съ соляной кислотой выделяютъ хлоръ, какъ напримѣръ  $\text{PbO}_2$  (перекись свинца) и  $\text{MnO}_2$  (перекись марганца). Однако эти окислы не имѣютъ строенія настоящихъ перекисей. Такъ двуокись свинца  $\text{PbO}_2$  вполне аналогична оловянному ангидриду  $\text{SnO}_2$ ; следовательно, въ ней слѣдуетъ принимать прямую связь двухъ атомовъ кислорода съ четырехъ-атомнымъ свинцомъ. Различіе такихъ высшихъ окисловъ отъ настоящихъ перекисей, проявляется и въ томъ, что они не способны образовывать перекиси водорода.

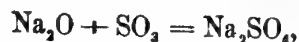
Наконецъ, нѣкоторые одноатомные металлы образуютъ окиси съ четырьмя атомами металла, напр.  $\text{K}_4\text{O}$  и  $\text{Ag}_4\text{O}$ . Такія соединенія называются *недоокисями*; въ нихъ, вѣроятно, проявляется четырехъ-атомность кислорода.

## Соли.

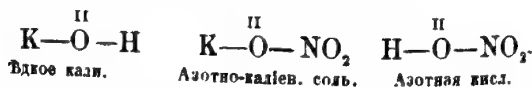
Соли суть продукты взаимодѣйствія кислотъ и оснований, при чемъ всегда образуется вода:



Онѣ образуются также прямымъ соединеніемъ кислотныхъ ангидридовъ съ окислами металловъ:



и дѣйствіемъ металловъ на кислоты. Обыкновенно соли разсматриваютъ какъ производныя кислотъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ металлами. Однако, строеніе кислотныхъ солей такое, что двуатомный кислородъ связываетъ металлъ съ кислотнымъ остаткомъ:

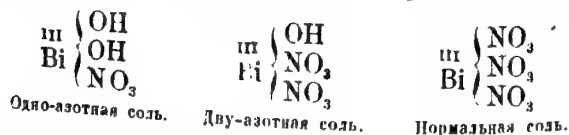


Поэтому соли, смотря по удобству, могутъ быть разсматриваемы или какъ производныя кислотъ, или какъ производныя основныхъ гидратовъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ кислотными радикалами.

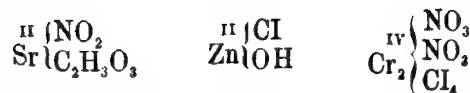
Въ многоосновныхъ кислотахъ всѣ или только нѣсколько водородныхъ атомовъ могутъ быть замѣщены металлами. Черезъ это получаютъ *среднія* и *кислые* соли, которыя однако лучше называть первичными, вторичными, или одно и дву-металльными и т. д.



Подобнымъ образомъ, отъ многоатомныхъ металловъ и ихъ гидратовъ, производятся соли среднія и основныя:



Первыя двѣ соли называются также *основными*, такъ какъ не всѣ водные остатки замѣщены кислотными остатками. Водородные атомы могутъ быть замѣщены также различными кислотными остатками; тогда мы получимъ двойныя или смѣшанныя соли.

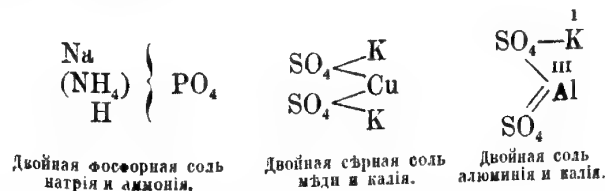


Существуютъ еще основныя соли другого рода. Мы видѣли, что многоосновныя кислоты способны соединяться нѣсколькими частицами, образуя поли-или пироокислоты (стр. 209). Подобнымъ образомъ и многіе многоатомныя металлическіе гидраты способны конденсироваться въ полигидраты, отъ которыхъ производятся соотвѣтствующія соли:



Такія соединенія весьма часто встрѣчаются въ природѣ въ видѣ минераловъ.

Подобными же формулами можетъ быть выражаемо и строеніе двойныхъ или смѣшанныхъ солей многоосновныхъ кислотъ:



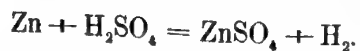
Галогидныя же двойныя соли обыкновенно разсматриваютъ какъ соединенія молекулярныя (стр. 166):



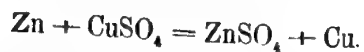
Но если фтористыя двойныя соли кремнія и бора к. т.  $\text{SiF}_6, 2\text{KF}$  и  $\text{BF}_4, \text{KF}$  производятся отъ кислотъ атомистическаго сложенія  $\text{SiF}_6\text{H}_2$  и  $\text{BF}_4\text{H}$ , то весьма вѣроятно, что и въ весьма сходныхъ и изоморфныхъ съ ними двойныхъ хлористыхъ металлахъ слѣдуетъ принять прямую связь атомовъ.

### Дѣйствіе металловъ на соли.

Мы знаемъ, что почти всѣ металлы способны растворяться въ кислотахъ и образовывать соли. При этомъ, обыкновенно, водородъ кислоты прямо вытѣсняется металломъ и выделяется въ свободномъ состояніи (если только онъ въ состояніи выделения не дѣйствуетъ на данную кислоту):

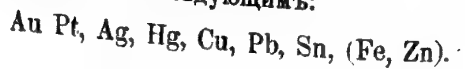


Совершенно подобнымъ образомъ, металлы относятся и къ солямъ. Если мы къ раствору сѣрно-мѣдной соли прибавимъ цинкъ, то послѣдній растворится, какъ всѣр-ной кислотѣ, и выдѣлится мѣдь:



Въ этомъ проявляется полное сходство солей съ кислотами. Водородъ по химическому характеру, есть металлъ, слѣдовательно *кислоты* суть только *водородныя соли*. Металлы способны растворяться какъ въ кислотахъ, такъ и въ металлическихъ соляхъ. Это сходство между солями и кислотами проявляется также въ ихъ кислотности. Всѣ растворимыя соли тяжелыхъ металловъ, окислы которыхъ составляютъ только слабыя основанія, имѣютъ кислую реакцію и окрашиваютъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Только соли сильно основныхъ металловъ, в. т. калия и кальція, имѣютъ среднюю реакцію—или же основную, когда основаніе сильнѣе кислоты.

Порядокъ, въ которомъ металлы вытѣсняются изъ солей, соответствуетъ, обыкновенно, ихъ электрическому содержанію. Болѣе электро-положительные или менѣе основные металлы вытѣсняютъ электроотрицательные или менѣе основные металлы. Порядокъ вытѣсненія нѣкоторыхъ металловъ изъ растворовъ солей ихъ выражается слѣдующимъ рядомъ, въ которомъ каждый предъидущій металлъ вытѣсняется послѣдующимъ:



Цинкъ и желѣзо способны вытѣснять почти всѣ тяжелые металлы, а наиболѣе положительный металлъ калий вытѣсняетъ всѣ другіе металлы. Это яснѣе всего проявляется при дѣйствіи калия на сплавленные галоидные металлы—реакція, которая часто примѣняется для получения металловъ въ свободномъ состояніи:



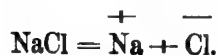
Водородъ по электрическимъ свойствамъ стоитъ около цинка, слѣдовательно, онъ могъ бы выдѣлять менѣе положительные металлы, если тому не препятствовала бы его летучесть. Дѣйствительно, мы знаемъ, что подъ сильнымъ давленіемъ, а также въ видѣ палладіеваго водорода, онъ способенъ вытѣснять нѣкоторые металлы, в. т. золото и серебро.

Прежде электрическому содержанію элементовъ придавали большое значеніе и всѣ элементы распредѣляли послѣдовательно въ одинъ рядъ, въ которомъ кислородъ представлялъ крайній отрицательный, а калий крайній положительный членъ:—O...+K. Полагали, что сила химическаго средства обуславливается степенью разнородности электрическаго содержанія элементовъ (*электрохимическая теорія*). Мы знаемъ однако теперь, что электрическія свойства, при проявленіи химизма разнородныхъ тѣлъ, имѣютъ только второстепенное значеніе. Хотя часто химическое средство соответствуетъ электрической разности, но это бываетъ далеко не всегда. Такъ напр. сильно отрицательный хлоръ вытѣсняетъ бромъ и іодъ изъ соединений ихъ съ водородомъ и металлами, но обратно бромъ и іодъ вытѣсняютъ хлоръ изъ хлорной кислоты. Подобнымъ образомъ свинецъ вытѣсняетъ олово изъ хлорнаго олова  $\text{SnCl}_4$ ; обратно, олово вытѣсняетъ свинецъ изъ раствора окиси свинца въ ѣдкихъ щелочахъ.

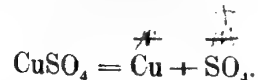
### Электролизъ солей.

Если соль въ растворенномъ или сплавленномъ видѣ подвергнуть дѣйствію гальваническаго тока, то она разлагается такимъ образомъ, что на электроотрицательномъ

полюсъ выдѣляется металлъ, а на электроположительномъ — связанная съ металломъ кислотная группа:



Подобнымъ образомъ относятся и кислородныя соли: металлъ выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ, а кислотная группа на положительномъ:



Такъ какъ однако такія кислотныя группы не способны существовать въ свободномъ состояніи, то является второстепенная реакція. Кислотная группа разлагается на ангидридъ и кислородъ; первый съ окружающей водою снова образуетъ кислоту, а кислородъ выдѣляется въ свободномъ состояніи:



Слѣдовательно, продуктами электролиза средней соли являются металлъ и кислородъ. Что дѣйствительно разложение происходитъ по указанному способу, доказывается появленіемъ у положительнаго полюса свободной кислоты.

Подобнымъ образомъ разлагаются всѣ среднія соли. Когда однако заключающійся въ соли металлъ въ свободномъ состояніи дѣйствуетъ на воду, тогда очевидно и на отрицательномъ полюсѣ произойдетъ второстепенная реакція. Такъ напр. первоначальное разложение сѣрнокалиевой соли будетъ выражаться уравненіемъ:



Выдѣлившійся калий разлагаетъ окружающую его воду; выдѣляется водородъ и образуется ѣдкое кали ( $\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}$ ). Слѣдовательно, продуктами разложения будутъ: на отрицательномъ полюсѣ водородъ и ѣдкое кали, а на положительномъ — кислородъ и сѣрная кислота. Если

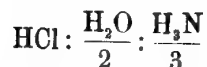
подкрасить разлагаемый растворъ фіалковымъ спиромъ, то жидкость у положительнаго полюса, дѣйствіемъ свободной кислоты, окрасится въ красный, а другая сторона въ зеленый цвѣтъ.

Прежде полагали, что соли разлагаются электролизомъ прямо на окисъ металла и на ангидридъ кислоты, которая съ водою образуетъ гидраты ( $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); появленіе водорода и кислорода объясняли одновременнымъ разложениемъ воды. На основаніи этого ложнаго взгляда рассматривали всѣ соли, какъ двойныя соединенія окисловъ металловъ съ ангидридами кислотъ, напр.  $\text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ ,  $2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  — *дуалистическая* (электрохимическая) *Теорія Вернелиуса*. Подобно тому основанія (гидраты) и кислоты также рассматривали, какъ двойныя соединенія окисловъ металловъ и ангидридовъ съ водою:  $2\text{KOH} = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ангидриды кислотъ называли кислотами, а настоящія кислоты гидратами. Этимъ объясняются употребляемые и по нынѣ названія, к. т. сѣрноокислый кали (= окисъ калия) вмѣсто сѣрнокалиевая соль, азотнокислый натръ (= окисъ натрія) вмѣсто сѣрнонатріевая соль, и т. д.

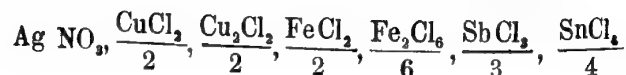
Подобно солямъ разлагаются и другія соединенія. Такъ сплавленный гидратъ калия  $\text{KOH}$  разлагается на  $\text{K}$  и  $\text{OH}$ ; первое выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ въ металлическомъ видѣ, а на положительномъ полюсѣ являются вода и кислородъ — продукты разложения перекиси водорода:  $\text{O}_2\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . Поэтому вѣроятно, что и вода разлагается подобнымъ образомъ  $2\text{HON} = \text{H}_2 + \text{O}_2\text{H}_2$ ; образовавшаяся первоначально перекись водорода затѣмъ большей частью распадается на кислородъ и воду.

Если рассматривать количества различныхъ соединеній, разлагаемыхъ однимъ и тѣмъ же гальваническимъ токомъ, то оказывается, что въ равное время *всегда раздѣляются одинаковыя единицы сродства*, т. е. выдѣляются эквивалентныя количества (стр. 162) элементовъ или группъ. Такъ напр. при одновременномъ разложеніи соляной кислоты, воды и амміака изъ всѣхъ трехъ соединеній освобождаются одинаковыя количества или объемы водорода — между тѣмъ какъ на положительномъ полюсѣ выдѣляется 1 объемъ хлора (35,5 ч.),  $\frac{1}{2}$  объема кислорода (8 частей) и  $\frac{1}{3}$  объема азота (4,66 ч.) — ср. стр. 124. Слѣ-

довательно, количества этих трех соединений, разлагаемых токомъ, находятся въ отношеніи



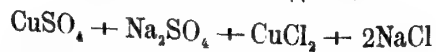
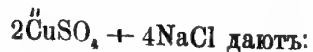
Подобнымъ же образомъ изъ всѣхъ хлористыхъ металловъ (а также изъ другихъ солей) выделяются токомъ одинаковыя количества хлора или кислотныхъ группъ, между тѣмъ какъ количества металловъ соответствуютъ различной ихъ атомности. По этому разлагаемые количества различныхъ солей выражаются формулами:



#### Взаимодѣйствіе солей.

*Законъ Бертолле.* Когда мы имѣемъ двѣ соли въ растворенномъ или сплавленномъ состояніи, то весьма часто происходитъ химическая реакція. Явленія, наблюдаемая при такомъ взаимодѣйствіи, обобщены были Бертолле въ слѣдующихъ правилахъ, по которымъ происходящія явленія обуславливаются чисто физическими условіями, безъ участія специальныхъ химическихъ средствъ.

По Бертолле предполагается, что въ растворѣ двухъ солей существуютъ всегда четыре соли. Если, напр. мы смѣшиваемъ растворы сѣрно-мѣдной соли и хлористаго натрія, то въ смѣси будутъ существовать четыре соли: сѣрно-мѣдная и сѣрно-натріевая, хлорная мѣдь и хлористый натрій:



Въ данномъ случаѣ, существованіе въ растворѣ хлорной мѣди подтверждается тѣмъ, что синий цвѣтъ мѣднаго купороса, отъ прибавленія хлористаго натрія переходитъ въ зеленый цвѣтъ, свойственный хлорной мѣди; другаго

явленія въ данномъ растворѣ не замѣчается. Но если одна изъ четырехъ солей будетъ отличаться отъ другихъ нерастворимостью или летучестью, то процессъ взаимодѣйствія произойдетъ нѣсколько иначе. Такъ напр., приливая къ сѣрно-мѣдной соли хлористаго барія, сначала мы получимъ, какъ въ первомъ случаѣ, четыре соли. Но образовавшаяся сѣрно-баріевая соль, по нерастворимости ея выдѣлится изъ раствора; слѣдовательно, равновѣсіе четырехъ солей будетъ нарушено, и новыя количества  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$  будутъ вступать во взаимодѣйствіе до полного ихъ разложенія:



Полное химическое разложеніе двухъ солей по этому объясняется здѣсь нерастворимостью сѣрнобаріевой соли. Если къ соли серебра прибавить соляную кислоту или растворимый хлористый металлъ, то все серебро выдѣлится въ видѣ хлористаго серебра, вслѣдствіе нерастворимости послѣдняго.

Возьмемъ другой примѣръ. Если къ раствору азотно-каліевой соли прибавить сѣрно-водородной соли т. е. сѣрной кислоты (ср. стр. 270), то не произойдетъ никакого замѣтнаго явленія; можно допустить въ этомъ растворѣ существованіе четырехъ солей  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Но, когда мы нагрѣемъ такую смѣсь, то летучая азотная кислота выдѣлится, и по мѣрѣ выдѣленія ея, новыя количества ея будутъ образоваться, пока двойное разложеніе не будетъ полное:



Разложеніе азотнокаліевой соли сѣрной кислотой происходитъ поэтому вслѣдствіе летучести азотной кислоты. Хлористый натрій разлагается сѣрной кислотой уже на холоду, потому что хлороводородъ есть газъ. Соли угольной кислоты разлагаются даже слабыми кислотами, потому что угольная кислота  $\text{CO}_2\text{H}_2$  тотчасъ выдѣляетъ газообразный угольный ангидридъ  $\text{CO}_2$ .

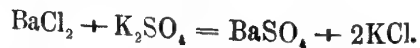
Таковыми физическими условіями часто объясняется химическое взаимодѣйствіе тѣлъ, и они во всякомъ случаѣ

проявляют свое влияние. Однако нельзя отрицать, какъ это дѣлалъ Вертолле, specialнаго, такъ сказать, предпочтительнаго сродства между разнородными химическими тѣлами. Независимо отъ физическихъ условій, взаимное сродство различныхъ тѣлъ бываетъ различно. Это ясно проявляется и въ растворахъ солей. Если въ раствору хлорнаго желѣза ( $\text{FeCl}_3$ ) прибавить уксусно-каліевой соли, то растворъ принимаетъ темнокрасный цвѣтъ, вслѣдствіе образованія уксусно-желѣзной соли. Хотя нерастворимой соли не образуется, но обмѣнное разложене, какъ это показываютъ оптическія свойства раствора, происходитъ полное; въ растворѣ заключается только уксусное желѣзо и хлористый калий.

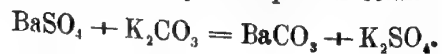


Такое разложене обусловливается сильнымъ сродствомъ калия къ хлору, и слабо основнымъ характеромъ окиси желѣза. Когда различіе между энергіями двухъ основаній менѣе значительно, то въ растворѣ будутъ существовать четыре соли, но количества этихъ солей будутъ пропорціональны различнымъ сродствамъ основаній къ кислотамъ. Такъ напримѣръ въ вышеприведенной смѣси сѣрно-мѣдной соли и хлористаго натрія мы имѣемъ четыре соли, но количества хлорной мѣди и сѣрно-натріевой соли значительно превышаютъ количества сѣрно-мѣдной соли и хлористаго натрія, потому что сродство сѣрной кислоты къ натрію сильнѣе, чѣмъ къ мѣди.

Для уясненія этого, возьмемъ еще слѣдующій примѣръ. Сѣрно-баріевая соль почти совершенно нерастворима въ водѣ и всегда выдѣляется при дѣйствіи солей сѣрной кислоты на баріевы соли:



Если однако сѣрнобаріевую соль кипятить съ углекислой солью, то происходитъ обратная реакція: образуются сѣрно-каліевая и угле-баріевая соли:



Хотя угле-баріевая соль растворимѣе сѣрнобаріевой соли, тѣмъ не менѣе реакція происходитъ вслѣдствіе того, что сродство калия къ сѣрной кислотѣ значительно сильнѣе сродства угольной кислоты.

Относительная энергія сродства различныхъ тѣлъ еще мало обследована: она установится изученіемъ термическихъ явленій при взаимодѣйствіи тѣлъ. Термическія изслѣдованія только въ послѣднее время предприняты съ большей обстоятельностью и, вѣроятно, дадутъ интересные выводы. Уже теперь изъ нихъ явствуетъ, что взаимодѣйствіе тѣлъ (безъ влияния внешней энергіи) всегда происходитъ въ такомъ направленіи, что получаютъ такія тѣла, при образованіи которыхъ выдѣляется наибольшее количество тепла. Поэтому реакціи непосредственно происходятъ только тогда, когда при нихъ отдѣляется тепло. На нѣкоторые частные случаи будетъ указано въ послѣдствіи.

## 1. Группа щелочныхъ металловъ.

Калій	39,1	Литій	7
Рубидій	85,2	Натрій	23
Цезій	132,5	(Аммоній)	

Въ щелочныхъ металлахъ рѣзче, чѣмъ въ другихъ, проявляется металлическій основной характеръ; они образуютъ наиболѣе сильныя основанія и представляютъ явную противоположность элементамъ галогидной группы: хлору, брому, іоду—наиболѣе кислотнымъ между металлами. Эта противоположность элементовъ обѣихъ группъ выражается также въ ихъ одноатомности: соединясь, они вполне насыщаютъ свое сродство одиночными атомами. Чѣмъ опредѣленнѣе выступаетъ въ элементахъ химическій характеръ, чѣмъ болѣе разнородны они, тѣмъ проще и опредѣленнѣе проявленіе между ними количественнаго сродства, т. е. атомности:

Щелочные металлы представляютъ между собою боль-

шое сходство. Они всѣ легко окисляются на воздухѣ и энергично разлагаютъ воду уже при обыкновенной температурѣ, образуя сильно щелочные, легко растворимые въ водѣ гидраты (щелочи), которые не разлагаются при накаливании. Химическая энергія ихъ постепенно возрастаетъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, или вѣрнѣе атомныхъ объемовъ; натрій вытѣсняетъ литій, калий энергичнѣе натрія, а рубидій энергичнѣе калия. Цезій въ свободномъ состояніи не полученъ, но судя по его соединеніямъ, онъ имѣетъ еще болѣе основной характеръ, чѣмъ рубидій. Мы видѣли, что и въ другихъ аналогичныхъ группахъ (хлора, фосфора, кремнія), съ увеличеніемъ атомнаго вѣса ослабляется кислотный характеръ, а усиливается основной.

Вмѣстѣ съ атомными вѣсами этихъ элементовъ возрастаютъ и удѣльные вѣса ихъ, между тѣмъ какъ плавкость и летучесть ихъ обратно уменьшаются; рубидій перегоняется ниже краснаго каленія, а литій улетучивается только весьма трудно. Измѣненія плавкости и летучести находятся въ прямой зависимости отъ ихъ атомныхъ объемовъ; чѣмъ больше объемъ его атома, тѣмъ легче элементъ подвергается вліянію тепла, тѣмъ больше и его химическая энергія. Последняя находится и соотношеніи съ количествомъ тепла выдѣляемымъ при реакціяхъ. Такъ калий при соединеніи съ галогенами выдѣляетъ больше тепла чѣмъ натрій и литій (въ атомныхъ количествахъ).

	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомные вѣса	7	23	39	82,2	132,5
Удѣльные вѣса	0,59	0,97	0,86	1,52	—
Температура плав.	180°	95,6°	62,5°	38,5°	—
Атомные объемы	11,9	23,7	45,4	56,1	—

Если поэтому щелочные металлы представляютъ болѣе

шую аналогію, то еще большее сходство мы находимъ въ калий, рубидій и цезій съ одной стороны—и въ натрій и литій съ другой—какъ это и выражается въ періодической системѣ элементовъ; первые три элемента принадлежатъ къ тремъ большимъ, а послѣдніе два къ двумъ малымъ періодамъ. Это преимущественно проявляется въ ихъ соляхъ. Первые три металла даютъ трудно растворимыя винныя соли и хлороплатинаты (см. платину). Угольные соли ихъ расплавляются на влажномъ воздухѣ, между тѣмъ какъ натріевая и литіевая соли постоянны; углелитіевая соль даже довольно трудно растворима въ водѣ. Подобнымъ образомъ относятся фосфорныя соли; соль литія весьма трудно растворима. Слѣдуетъ замѣтить что фосфорныя и угольныя соли всѣхъ другихъ металловъ почти нерастворимы въ водѣ. Изъ этого мы видимъ, что литій, какъ элементъ съ наименьшимъ атомнымъ вѣсомъ, еще не вполне проявляетъ щелочной характеръ, а приближается нѣсколько къ элементамъ второй группы, особенно къ магнію, какъ это и выражено положеніемъ литія въ таблицѣ на (стр. 247).

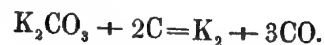
Калий. §. 21

K = 39,1

Калий встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ силикатовъ, между которыми наиболѣе распространены *полевоыя шпаты* и *слюда*, входящія въ составъ *гранита*. Вывѣтриваніемъ этихъ горныхъ породъ, калий переходитъ въ почву и оттуда принимается растеніями; получаемая сжиганіемъ растеній зола, главнымъ образомъ, состоитъ изъ калиевыхъ солей угольной и сѣрной кислотъ. Хлористый калий и сѣрная соль заключаются также въ морской водѣ, и образуютъ въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ (особенно въ Стасфуртѣ, въ Пруссіи) громадныя залежи, которыя произошли испареніемъ воды морскихъ

заливовъ, отдѣлившись въ отдаленныя времена отъ общаго моря.

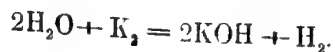
**Металлическій калий** впервые полученъ былъ въ 1807 г. англійскимъ химикомъ Деви, разложеніемъ сплавленнаго ѣдкаго кали сильнымъ гальваническимъ токомъ. Теперь онъ добывается технически накачиваніемъ тѣсной смѣси углекалиевой соли и угля:



Такую тѣсную смѣсь получаютъ лучше всего обугливаніемъ какой либо органической соли калия, напр. виннаго камня. Совершенно сухую смѣсь накачиваютъ въ желѣзной бутылѣ при бѣлокалильномъ жарѣ и собираютъ пары подъ нефтью въ пріемникъ особаго устройства. Нефть служитъ лучшимъ средствомъ для храненія калия, такъ какъ всѣ другія жидкости, содержащія кислородъ, окисляютъ калий. Добываніе калия нѣсколько опасно, такъ какъ пары его легко загораются на воздухѣ, а кромѣ того, образуются весьма взрывчатые побочные продукты (соединенія калия съ окисью углерода).

Металлическій калий въ свѣжемъ разрѣзѣ, или сплавленный въ стеклянной трубочкѣ, имѣетъ вполне бѣлый цвѣтъ и сильно серебристый блескъ. При обыкновенной температурѣ онъ мягокъ какъ воскъ, плавится при 62°5, и превращается при красно-калильномъ жарѣ въ зеленоватый паръ.

Калий весьма легко окисляется во влажномъ воздухѣ, и нагрѣтый, горитъ фіолетовымъ пламенемъ. Онъ весьма энергично разлагаетъ воду уже при обыкновенной температурѣ:

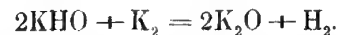


Если кусочекъ калия бросить на поверхность воды, то онъ плаваетъ на ней, быстро передвигаясь и вращаясь; при реакціи отдѣляется столько тепла, что выдѣляемый водородъ и самъ калий загораются. При этомъ опытѣ требуется соблюдать нѣкоторую осторожность, такъ какъ при концѣ разложенія происходитъ взрывъ, разбира-

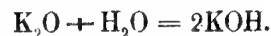
сывающій раскаленные куски калия; опытъ слѣдуетъ производить въ глубокомъ стаканѣ, покрытомъ пластинкою. Съ галондами калий соединяется непосредственно и весьма энергично.

Съ кислородомъ калий образуетъ три окисла, изъ которыхъ однако только окись образуетъ соотвѣтствующія соли.

**Окись калия**  $K_2O$  образуется при окисленіи тонкихъ пластинокъ калия въ сухомъ воздухѣ, или при нагрѣваніи гидрата калия съ металлическимъ калиемъ въ струѣ водорода:

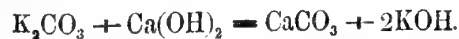


Окись калия представляетъ бѣлую массу, которая при высокой температурѣ плавится и улетучивается. Она жадно поглощаетъ воду, образуя гидратъ калия:



**Недоокись калия**  $K_2O$  и **перекись калия**  $KO_2$  или  $K_2O_4$  весьма неустойчивы и легко переходятъ въ окись. Первая темно-фіолетоваго цвѣта и образуется при окисленіи паровъ калия; вторая получается (вмѣстѣ съ окисью калия) въ видѣ желтой массы при сжиганіи калия въ сухомъ кислородѣ или воздухѣ.

**Гидратъ калия**  $KOH$ , называемый также *гидроксидомъ калия* или *подкимъ кали*, образуется при дѣйствіи калия или окиси калия на воду, и получается обыкновенно разложеніемъ углекалиевой соли гашенною известью, т. е. гидратомъ кальція:



Разведенный растворъ углекалиевой соли (1 ч. на 10—12 воды) кипятятъ съ гашенною известью (1 ч.) въ чугунномъ котлѣ, пока, въ отфильтрованной пробѣ раствора, соляная кислота не произведетъ болѣе шипѣнія, т. е. не заключается болѣе угольной кислоты. Известь огни-

имает угольную кислоту и осѣдаетъ на дно въ видѣ нерастворимой угле-кальцевой соли. Растворъ, содержащій ѣдкое кали, сливаютъ съ осадка, выпариваютъ въ серебряной чашкѣ, накаливаютъ до плавленія и отливаютъ въ формы. Добываемое этимъ способомъ ѣдкое кали не вполне чисто, а заключаетъ обыкновенно калиевыя соли; для полученія совершенно чистаго ѣдкаго кали, селитру (азотнокалиевую соль) сплавляютъ съ мѣдью и выщелачиваютъ массу водою.

Ѣдкое кали представляетъ бѣлую кристаллическую, весьма твердую массу, которая легко плавится, а при высокой температурѣ улетучивается. На воздухѣ оно расплывается, поглощая воду и угольный ангидридъ, и превращается въ угольную соль. Въ водѣ и спиртѣ легко растворяется. Растворъ составляетъ сильно щелочную ѣдкую жидкость, жирную на ощупь, обмыливаетъ жиры и дѣйствуетъ разрушительнымъ образомъ на органическія ткани; оттого этотъ растворъ нельзя цѣдить сквозь бумагу. Изъ крѣпкаго раствора, при низкой температурѣ, выдѣляется кристаллическій гидратъ  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

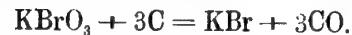
Галоидныя соли калия получаютъ или прямымъ соединеніемъ галоидовъ съ калиемъ, или же растворяя ѣдкое кали или угольную соль въ галоидоводородныхъ кислотахъ. Онѣ легко растворимы въ водѣ, имѣютъ соленый вкусъ, кристаллизуются обыкновенно въ правильныхъ кубахъ, плавятся и нѣсколько летучи при бѣломъ каленіи.

Хлористый калий  $\text{KCl}$  встрѣчается въ большихъ залежахъ (преимущественно въ Стасфуртѣ) въ видѣ минерала *сильвина*, а также въ видѣ двойной соли хлористаго калия и хлористаго магнія ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), называемой *карналлитомъ*. Эта соль служитъ главнымъ матеріаломъ для добыванія хлористаго калия, употребляемаго для удобренія полей и для многихъ техническихъ цѣлей; изъ нея выдѣляется также углекалиевая соль. Хлористый калий кристаллизуется въ прозрачныхъ кубахъ, съ стекляннмъ блескомъ; удѣльный вѣсъ его = 1,84; 100 частей воды растворяютъ при  $0^\circ$  30 частей, а при  $100^\circ$  59 частей соли.

Бромистый калий  $\text{KBr}$  получается обыкновенно нагреваніемъ раствора ѣдкаго кали съ бромомъ, при чемъ образуются бромистый калий и бромноватая соль калия:



Растворъ выпариваютъ, смѣшиваютъ съ углемъ и прокаливаютъ массу; тогда бромноватая соль восстанавливается углемъ въ бромистый калий:



Бромистый калий легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, и употребляется въ фотографіи и медицинѣ.

Иодистый калий  $\text{KI}$  можетъ быть полученъ тѣми же способами, какъ бромистый калий. Обыкновенно же его добываютъ слѣдующимъ образомъ. Іодъ и желѣзные опилки растираютъ подъ водою; образуется іодистое желѣзо, растворимое въ водѣ. Къ полученному раствору прибавляютъ углекалиевую соли; тогда осаждается закись-окись желѣза и выдѣляется угольный ангидридъ, а въ растворѣ пмѣется іодистый калий.

Іодистый калий образуетъ большіе бѣлые кубы, плавится легко и возгоняется; удѣльный вѣсъ его = 2,9. При обыкновенной температурѣ онъ растворяется въ 0,7 частяхъ воды. Водный растворъ въ значительномъ количествѣ растворяетъ іодъ, а также многіе іодистые металлы, образуя съ ними двойныя соли, напр.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KI}$ . Іодистый калий имѣетъ обширное примѣненіе въ фотографіи и медицинѣ.

Фтористый калий  $\text{KF}$  получается раствореніемъ углекалиевой соли въ плавиковой кислотѣ и кристаллизуется кубами, весьма легко растворимыми въ водѣ. Растворъ его раздѣляетъ стекло. Онъ весьма склоненъ образовывать съ другими фтористыми элементами двойныя соединенія, к. т.  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  и  $\text{KF} \cdot \text{BF}_3$ . Если въ раствору калиевыхъ солей прибавить кремне-фтористо-водородной кислоты, то получается студенистый осадокъ *кремне-фтористаго калия*  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , весьма трудно растворимаго въ водѣ; изъ горячей воды онъ кристаллизуется въ октаэдрахъ.

Синеродистый калий  $\text{CNK}$ , получается насыщеніемъ ѣдкаго кали синеродисто-водородной кислотой (стр. 230) и образуетъ легкоплавкую массу, которая на воздухѣ расплывается и весьма

легко растворяется въ водѣ. Она кристаллизуется кубами, имѣть щелочную реакцію и запахъ синильной кислоты, такъ какъ послѣдняя вытѣсняется угольной кислотой воздуха. При сплавленіи синеродистый калий отнимаетъ отъ весьма многихъ металлическихъ окисловъ кислородъ и служитъ поэтому для раскисленія такихъ окисловъ. Она употребляется также при гальваническомъ золоченіи и серебрѣніи, и въ фотографіи. Въ практикѣ синеродистый калий добываютъ накаливаніемъ желтой синильной соли (ср. желѣзо).

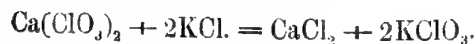
**Хлорновато калиевая соль**  $\text{KClO}_3$  или **бертолетова соль**. Если въ горячій крѣпкій растворъ ѣдкаго кали пропускать хлоръ, то реакція происходитъ по слѣдующему уравненію:



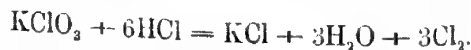
По охлажденіи выдѣляется трудно растворимая хлорноватая соль. Въ техникѣ бертолетова соль получается дѣйствіемъ хлора на жидкую смѣсь известкового молока и хлористаго кали. Реакцію можно разложить на два фазиса; сначала хлоръ дѣйствуетъ на ѣдкую известь, подобно тому какъ на ѣдкое кали:



Образовавшаяся хлорновато-кальціевая соль реагируетъ затѣмъ на хлористый калий:



Хлорновато-калиевая соль кристаллизуется изъ горячей воды блестящими пластинками, однокинноэдрической системы, имѣетъ прохладительный вкусъ и трудно растворяема въ водѣ (6 ч. въ 100 ч. воды). При накаливаніи соль плавится (при  $330^\circ$ , выдѣляетъ часть кислорода и образуетъ **хлорно-калиевую соль**  $\text{KClO}_4$ , которая при дальнѣйшемъ накаливаніи вполне распадается на кислородъ и хлористый калий (срав. стр. 174). Отдавая по этому легко кислородъ хлорновато-калиевая соль служитъ сильно окисляющимъ средствомъ. Съ соляною кислотой она выдѣляетъ хлоръ:



Смѣсь ея съ сѣрою и съ нѣкоторыми сѣрнистыми металлами сильно взрывается отъ удара. Составъ такъ называемыхъ шведскихъ спичекъ состоитъ изъ  $\text{KClO}_3$  и сѣрнистой сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; она загорается при треніи съ краснымъ фосфоромъ, которымъ покрыта поверхность коробокъ.

**Хлорноватисто-калиевая соль**  $\text{KOCI}$  образуется дѣйствіемъ хлора на холодный растворъ ѣдкаго кали:



Она существуетъ только въ водномъ растворѣ и разлагается при сгущеніи на хлористый калий и хлорноватую соль. Растворъ имѣетъ запахъ хлора и дѣйствуетъ сильно бѣлящимъ образомъ, преимущественно въ присутствіи соляной кислоты. Бѣлящіе растворы, встрѣчаемые въ продажѣ подъ названіемъ *жавелевой воды* (eau de Javelle), получаютъ дѣйствіемъ хлора на угольные соли калия и натрія и содержатъ также свободную хлорноватистую кислоту.

Кислородныя соли брома и іода вполне сходны съ солями хлора. **Бромновато-и-іодновато калиевая** соли  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KJO}_3$  получаютъ дѣйствіемъ брома и іода на горячій растворъ ѣдкаго кали. Последняя соль образуется также при дѣйствіи іода на хлорноватокалиевую соль, при чемъ іодъ прямо вытѣсняетъ хлоръ (стр. 176).

Если черезъ горячій растворъ іодновато-калиевой соли въ ѣдкомъ кали пропустить хлоръ, то выдѣляется трудно растворимая **іодно-калиевая соль**  $\text{KJO}_4$ ; при нагреваніи она разлагается на кислородъ и  $\text{KJO}_3$ , которая при болѣе сильномъ накаливаніи распадается на  $\text{KJ}$  и кислородъ.

Кромѣ нормальныхъ солей іодной кислоты  $\text{KJO}_4$  и  $\text{NaJO}_4$ , существуютъ еще другія соли, производящіяся отъ высшаго гидрата іода  $\text{J}(\text{OH})_7$  и его ангидридовъ  $\text{JO}(\text{OH})_3$  и  $\text{JO}_2(\text{OH})_3$  (ср стр. 251); такія соли суть  $\text{JO} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{OK})_3 \end{matrix}$  и  $\text{JO}_2(\text{OAg})_3$ . Далѣе существуютъ соли, к. т.  $\text{J}_2\text{O}_6\text{Na}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , производящіяся отъ дву-іодной кислоты  $\text{J}_2\text{O}_6\text{H}_4$ , происшедшей сгущеніемъ двухъ частицъ предѣльнаго гидрата  $\text{J}(\text{OH})_7$ :



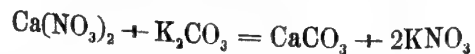
**Сѣрно-калиевая соль**  $\text{K}_2\text{SO}_4$  кристаллизуется безъ воды въ небольшихъ ромбическихъ призмахъ, горько-соленого вкуса, которые растворяются въ 25 ч. воды при обыкновен-

венной температурѣ. Она получается дѣйствіемъ сѣрной кислоты на соли калия и, какъ побочный продуктъ, при многихъ химическихъ производствахъ. Употребленіе сѣрнокалиевой соли въ технику довольно ограничено, но она служитъ матеріаломъ для изготовленія углекалиевой соли по способу Леблана (срав. соду).

*Кислая или однокалиевая соль*  $\text{KHSO}_4$  получается какъ побочный продуктъ при добываніи азотной кислоты (стр. 196). Она кристаллизуется въ большихъ ромбическихъ таблицахъ и весьма легко растворяется въ водѣ. Она плавится около  $200^\circ$ , отдаетъ воду и превращается въ соль пиросѣрной кислоты  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (стр. 187), которая около  $600^\circ$  распадается на  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ .

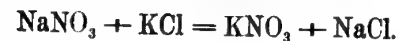
Соли сѣрнистой кислоты  $\text{K}_2\text{SO}_3$  и  $\text{KHSO}_3$ , получаемыя дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на растворы углекалиевой соли, весьма легко растворимы и дурно кристаллизуются; первая соль имѣетъ щелочную, а вторая кислую реакцію. Если черезъ горячій краснѣйшій растворъ углекалиевой соли пропускать сѣрнистый ангидридъ, до прекращенія лишнія, то кристаллизуется соль  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  соответствующая двусѣрнокалиевой соли  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

**Азотно калиевая соль**  $\text{KNO}_3$  или **селитра**. Соль эта не встрѣчается въ природѣ большими массами, но она довольно распространена въ почвѣ, и выщѣлчивается изъ нея въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ теплаго пояса, к. т. въ Индіи и въ Египтѣ. Она образуется вездѣ тамъ, гдѣ азотистыя органическія соединенія разлагаются въ присутствіи углекалиевой соли. На искусственномъ воспроизведеніи этихъ условій основано добываніе селитры въ такъ называемыхъ *селитряницахъ*. Навозъ и разный органическій отбросъ, перемишавъ съ поташомъ или известью и подвергаютъ въ кучахъ дѣйствію воздуха въ теченіи 2—3 лѣтъ. Затѣмъ селитряницы выщелачиваютъ водою, которая извлекаетъ образовавшіяся азотно-калиевую и азотно-кальціевую соли. Кальціевую соль превращаютъ въ калиевую помощію поташа:



Нынѣ большую часть селитры, употребляемой въ технику, готовятъ изъ натріевой или чилийской селитры

( $\text{NaNO}_3$ ), обмѣннымъ разложеніемъ ея посредствомъ углекалиевой соли или хлористаго калия:

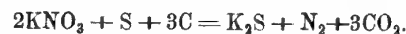


Смѣшиваютъ горячіе насыщенные растворы натріевой селитры и хлористаго калия и выпариваютъ; тогда выдѣляется большая часть хлористаго натрія, какъ наименѣе, въ горячей водѣ, растворимая соль, изъ четырехъ, участвующихъ въ реакціи. Растворъ сливаютъ съ хлористаго натрія; по охлажденіи изъ него кристаллизуется азотно-калиевая соль, которая въ холодной водѣ гораздо менѣе растворима, чѣмъ въ горячей.

Селитра кристаллизуется большими шестигранными призмами ромбической системы, не содержащими кристаллизационной воды. При обыкновенной температурѣ она требуетъ для растворенія 4 ч., а при  $100^\circ$  0,3 ч. воды. Она имѣетъ прохладительный вкусъ, плавится около  $340^\circ$  и разлагается, при дальнѣйшемъ накалываніи, на кислородъ и азотисто-калиевую соль. Прокаленная съ углемъ, она даетъ чистую угле-калиевую соль:



Главное примѣненіе калиевая селитра находитъ при изготовленіи пороха. Порохъ представляетъ механическую смѣсь селитры, сѣры и древеснаго угля, количества которыхъ въ различныхъ сортахъ пороха (въ пушечномъ, ружейномъ, охотничьемъ) нѣсколько различны. Въ среднемъ составѣ онъ заключаетъ 75%  $\text{KNO}_3$ , 12% сѣры и 13% угля, что почти вполне соответствуетъ пайному отношенію:  $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C}$ . Разложеніе пороха при стараніи выражается приблизительно уравненіемъ:



Дѣйствіе пороха поэтому обуславливается образованіемъ угольнаго и азотнаго газовъ, объемъ которыхъ приблизительно въ 1000 разъ больше объема разложившагося пороха.

Хотя порохъ открытъ былъ уже лѣтъ за 500 тому назадъ, однако его не удалось пока замѣнить для стрѣльбы другимъ составомъ, хотя извѣстно много взрывчатыхъ смѣсей. Такъ напримѣръ смѣсь 3 ч.  $\text{KNO}_3$ , 2 ч. сухой  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 1 ч. сѣры или смѣсь синеродистаго калия съ бертолетовой солью, весьма сильно взрываютъ. Другая взрывчатая смѣсь, называемая *блѣмъ порокомъ*, состоитъ изъ 28 ч. желтой кровяной соли, 23% сахару и 49% бертолетовой соли; всѣ смѣси, содержащія бертолетову соль, взрываютъ черезъ чуръ мгновенно.

Азотисто-каліевая соль  $\text{KNO}_2$  получается сплавленіемъ селитры съ двумя частями свинца, который отнимаетъ одинъ пай кислорода; она представляетъ бѣлую массу, расплывающуюся на воздухѣ.

Каліевыя соли фосфорной кислоты:  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (срав. стр. 209) не имѣютъ практическаго примѣненія; первая соль имѣетъ основную, вторая среднюю, а третья кислую реакцію. Борныя соли  $\text{KBO}_2$  и  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  легко растворимы въ водѣ (срав. буру).

Углекаліевая соль  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или поташъ. Материковыя растенія извлекаютъ изъ почвы соли калия, которыя превращаются въ нихъ въ органическія соли. При сжиганіи растеній органическія соли разрушаются и образуютъ угле-каліевую соль. Поэтому зола растеній состоитъ главнымъ образомъ изъ угле-каліевой соли. Для добыванія поташа изъ золы, ее выщелачиваютъ водою; отцѣженный растворъ выпариваютъ до суха и прокалываютъ остатокъ. Получаемый такимъ образомъ *сырой поташъ*, кромѣ углекаліевой соли, содержитъ еще нѣкоторое количество сѣрно-каліевой соли, хлористаго калия и другихъ солей. Для очищенія его вторично обрабатываютъ небольшимъ количествомъ воды, которая преимущественно растворяетъ угле-каліевую соль;—очищенный такимъ образомъ поташъ называется литрованнымъ.

Такой способъ добыванія поташа изъ золы растеній производится главнымъ образомъ въ Америкѣ и въ Россіи, гдѣ въ нѣкоторыхъ губерніяхъ (Казанской и Самарской) специально для этого разводятся подсолнечники, особенно богатые солями калия. Однако это производство теперь значительно сократилось. Это обуславливается постепеннымъ вытѣсненіемъ въ технику поташа, болѣе дешовою содою (могущею замѣнить поташъ во многихъ случаяхъ потребленія его), а также открытіемъ богатыхъ залежей каліевыхъ солей въ Стасфуртѣ и Галиціи. Кромѣ того, значительныя количества поташа, употребляемаго нынѣ почти только для приготовленія ботемскаго или хрустальнаго стекла, приготовляются изъ стасфуртскаго хлористаго калия, по способу служащему для полученія соды изъ хлористаго натрія. Совершенно

чистая углекаліевая соль лучше всего получается прокаливаніемъ виннаго камня.

Угле-каліевая соль представляетъ бѣлый порошокъ, расплывающійся на воздухѣ. Изъ воднаго раствора она можетъ быть выкристаллизована и содержитъ тогда  $1\frac{1}{2}$  частицы воды, которую она отдаетъ выше  $100^\circ$ . Она имѣетъ сильно щелочную реакцію.

Кислая или *однокаліевая соль*  $\text{KHSO}_3$  получается, если черезъ растворъ средней соли пропускать угольный ангидридъ:



Она легко кристаллизуется, не расплывается и труднѣе растворима въ водѣ, чѣмъ средняя соль. При нагреваніи до  $70^\circ$  она разлагается на  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , воду и угольный ангидридъ.

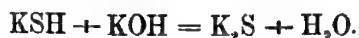
Кремне-каліевая соль или растворимое стекло не имѣетъ опредѣленнаго состава. Она получается раствореніемъ аморфнаго кремневаго ангидрида въ ѣдкомъ или углекисломъ кали, или же сплавленіемъ этихъ тѣлъ, и представляетъ аморфную стекловидную массу, которая легко растворяется въ водѣ. Растворъ на воздухѣ медленно высыхаетъ въ аморфную массу (срав. стр. 231). При значительномъ содержаніи кремневаго ангидрида, сплавъ не растворяется болѣе въ водѣ. Растворимое стекло (каліевое какъ и натріевое) имѣетъ обширное техническое примѣненіе въ ситцепечатаніи, для закрѣпленія штукатурки и красокъ на стѣнахъ, для мыловаренія и др. цѣлей

Сѣроводородистый калий  $\text{KSH}$ , или сульфидратъ калия, получается насыщеніемъ ѣдкаго кали сѣроводородомъ:



По испареніи раствора въ безвоздушномъ пространствѣ, онъ подучается въ видѣ бѣлой массы, расплывающейся на воздухѣ и имѣющей щелочную реакцію. По прибав-

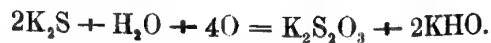
леи эквивалентнаго количества ѣдкаго кали, онъ переходитъ въ сѣрнистый калий:



Сѣрнистый калий  $K_2S$  получается также сплавленіемъ сѣрнокалиевой соли съ углемъ:



и представляетъ въ сплавленномъ состояніи темную массу, расплывающуюся на воздухѣ. Растворъ поглощаетъ кислородъ воздуха и образуетъ сѣрноватисто-каліевую соль, по уравненію:



Сѣрководородистый и сѣрнистый калий осаждаютъ изъ многихъ солей сѣрнистые металлы. Кислотами они разлагаются съ выдѣленіемъ сѣрководорода.

Если растворъ сѣрнистаго калия кипятить съ сѣрою, или же сплавить сухія тѣла, то получаютъ *многосѣрныя соединения*  $K_2S_2$ ,  $K_2S_3$ ,  $K_2S_4$ , въ видѣ бурыхъ массъ. Такъ называемая *сѣрная печень*, употреблявшаяся прежде въ технику и медицину, получается сплавленіемъ поташа съ сѣрою, въ видѣ буро-желтой массы, и состоитъ изъ смѣси много-сѣрнистаго калия и сѣрнокалиевой соли.

Если черезъ нагрѣтый калий пропускать струю сухаго амміака, то онъ плавится въ темно-синюю жидкость, застывающую въ бурю массу: это есть *калій-амидъ*  $NH_2K$ . Водой онъ разлагается на ѣдкое кали и амміакъ; нава-ленный безъ доступа воздуха онъ образуетъ азотистый калий  $NK$ , и амміакъ.

*Реакціи солей кали.* Всѣ почти калиевыя соли растворимы въ водѣ, за исключеніемъ немногихъ, которыя и служатъ для охарактеризованія калия. Если въ раствору калиевой соли прибавить винной кислоты, то получается кристаллическій осадокъ ксплой виннокалиевой соли. Че-

тырех-хлористая платина даетъ желтый кристаллическій осадокъ состава  $(PtCl_4 \cdot 2KCl)$ .

Если калиевую соль внести въ пламя бунзеновской горѣлки или спиртовой лампочки, то оно окрашивается въ *фіолетовый цвѣтъ*. Спектръ такого пламени характеризуется двумя линіями, *фіолетовою* и *красною* (срав. спектральный анализъ).

### Рубидій и Цезій.

$$Rb = 85,2. \quad Cs = 132,5.$$

Рубидій и цезій, полные аналоги калия (срав. стр. 278), открыты были въ 1860 году, помощію спектральнаго анализа, Бунзеномъ и Кирхгофомъ. Хотя они встрѣчаются только въ малыхъ количествахъ, но довольно распространены въ природѣ, сопровождая калий въ многихъ минеральныхъ водахъ, въ золѣ растений и въ нѣкоторыхъ минералахъ; въ *лепидомитѣ* рубидій находится въ количествѣ 0,5 процента, а въ весьма рѣдкомъ минералѣ *поллуксѣ*—окиси цезія содержится до 30 процентовъ. Спектръ рубидія характеризуется двумя красными и двумя фіолетовыми линіями, а спектръ цезія двумя голубыми—откуда и названія этихъ металловъ.

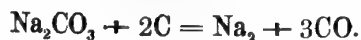
Соли рубидія и цезія вполне сходны съ солями калия; хлороплатинаты ихъ  $(PtCl_4 \cdot 2RbCl)$  труднѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ калиевое соединеніе, на чемъ и основано отдѣленіе ихъ отъ калия и между собою. Въ свободномъ состояніи они получаютъ разложеніемъ сплавленныхъ хлористыхъ солей гальваническимъ токомъ. Металлическій рубидій серебристаго цвѣта съ желтымъ отбѣнкомъ; цезій его зеленовато-голубаго цвѣта. Цезій полученъ только въ видѣ ртутной амальгамы, разложеніемъ хлористаго цезія гальваническимъ токомъ, въ присутствіи ртути.

### Натрій.

$$Na = 23.$$

Натрій весьма распространенъ въ природѣ, преимущественно въ видѣ хлористаго натрія, который заключается въ морской водѣ и образуетъ большія залежи каменной соли.

Металлическій натрій открытъ былъ въ 1807 году англійскимъ химикомъ Дэви, при разложеніи сплавленнаго ѣдкаго натра сильнымъ гальваническимъ токомъ. Подобно металлическому калию, онъ получается теперь фабричнымъ путемъ, накаливаніемъ въ желѣзныхъ ретортахъ сухой смѣси угленатріевой соли и угля:



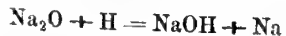
Выдѣлвшіеся пары натрія сгущаются въ плоскомъ приемникѣ, особеннаго устройства, изъ котораго сплавленный натрій вытекаетъ въ сосудъ съ нефтью.

Натрій весьма сходенъ съ калиемъ, имѣетъ въ свѣжѣмъ разрѣзѣ серебристый цвѣтъ, плавится при  $95^{\circ},5$ , возгоняется и горитъ на воздухѣ ярво желтымъ пламенемъ. Онъ легко окисляется на воздухѣ и разлагаетъ воду; хотя, менѣе энергично чѣмъ калий, такъ что выдѣляемый водородъ не загорается. Но если остановить вращающее движеніе натрія на поверхности воды, удерживая его на одномъ мѣстѣ (или же употребляя теплую воду), то выдѣляемое реакціею тепло достигаетъ температуры воспламененія водорода и появляется пламя.

Натрій добывается теперь въ значительномъ количествѣ, по весьма дешевой цѣнѣ, и употребляется для получения металловъ магнія и алюминія и для многихъ лабораторныхъ цѣлей.

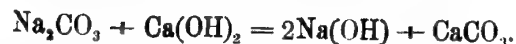
Оксидъ натрія  $\text{Na}_2\text{O}$  вполне сходна съ окисью калия, а *недоокисъ*  $\text{Na}_2\text{O}$  — съ недоокисью калия. *Перекись* же натрія нѣсколько различна. Получаемая сжиганіемъ натрія въ струѣ кислорода, она имѣетъ формулу  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . При накаливаніи она поглощаетъ паръ іода и даетъ іодистое соединеніе  $\text{Na}_2\text{OI}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{OI}_2 + \text{O}$ ), которое растворяется въ водѣ, а дѣйствіемъ кислотъ разлагается на свободный іодъ и соли окиси натрія.

Весьма замѣчательно, что водородъ легко вытѣсняетъ изъ окиси натрія одинъ атомъ натрія, образуя гидратъ натрія.



Это обуславливается, какъ показали Бекетовъ, тѣмъ, что теплота образованія гидрата натрія больше теплоты образованія окиси натрія; а химическія реакціи всегда идутъ въ томъ направленіи, гдѣ выдѣляется наибольшее количество тепла (ср. стр. 277). Этимъ объясняется также почему натрій не дѣйствуетъ на  $\text{NaOH}$ , съ образованіемъ окиси натрія, какъ это бываетъ съ окисью калия.

Гидратъ натрія  $\text{NaOH}$  или ѣдкій натръ получается какъ ѣдкое кали, при кипяченіи раствора угленатріевой соли съ ѣдкой известью:



Онъ добывается теперь также заводскимъ путемъ прямо при фабрикаціи соды, если для содоваго сплава взять нѣсколько большее количество угля (см. соду).

Ѣдкій натръ, по испареніи раствора и сплавленіи, представляетъ бѣлую крѣпкую массу, воловнисто-кристаллическаго сложенія, весьма похожую на ѣдкое кали. На воздухѣ онъ сырѣетъ и покрывается слоемъ угленатріевой соли (ѣдкое кали вполне распыляется, такъ какъ угольная соль его также расплывчата). Въ водѣ онъ растворяется съ сильнымъ нагреваніемъ, образуя натровый щелокъ.

Хлористый натрій  $\text{NaCl}$  или поваренная соль, тѣло весьма распространенное въ природѣ. Онъ находится почти по всюду, въ почвѣ и въ природныхъ водахъ, преимущественно же въ морской водѣ, заключающей 2,7—3,2 процентовъ хлористаго натрія. Въ видѣ *каменной соли* онъ образуетъ сплошные пласты, въ весьма многихъ мѣстностяхъ; особенно славятся огромныя залежи въ Стасфуртѣ около Магдбурга, въ Величѣ въ Галиціи, и въ такъ называемой Илецкой заштитѣ, въ Оренбургской губерніи.

Добываніе хлористаго натрія изъ морской воды производится на берегахъ Средиземнаго и Атлантическаго морей по слѣдующему способу. Во время прилива морскую воду впускаютъ въ пространныя плоскіе бассейны, убиваемые глиною, и заставляютъ ее испаряться отъ дѣйствія солнечнаго жара; производство поэтому ограничивается жаркимъ временемъ года. По достаточномъ испареніи, выдѣляется сначала почти чистая поваренная соль, которую вытребуютъ лопатами. При дальнѣйшемъ испареніи выдѣляется смѣсь поваренной соли съ серно-магніевою солью, а наконецъ хлористый калий, хлористый магній и нѣкоторыя другія соли, отдѣленіе которыхъ составляетъ въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ особенное производство. Въ сѣверныхъ странахъ (въ Норвегіи, въ Архангельской губерніи) для добыванія соли пользуются зимними холодами. При замерзаніи морской воды (какъ и другихъ растворовъ) выдѣляется почти чистый ледъ; обогащенный соляной растворъ затѣмъ вывариваютъ.

Подобный процесс самопроизвольного испарения происходит въ некоторых соленыхъ озерахъ Донецкаго и Волжскаго бассейновъ, между которыми особенно славится Эльтонское озеро, въ Астраханской губернии. Эти озера питаются главнымъ образомъ весенними водами, извлекающими изъ соленыхъ степей соль. Во время лѣтнихъ жаровъ, когда притоки иссякли, вода озеръ испаряется и осаждаются ежегодно пласты такъ называемой самосадочной соли.

Разработка *каменной соли* производится или выломкою въ шахтахъ, по приемамъ горнаго искусства, или же—когда залежи менѣе значительны и перемѣшаны съ другими породами—выщелачиваніемъ. Для этого буровыя скважины, или въ образовавшіеся уже бассейны рудника, впускаютъ воду и, по насыщеніи ея солью, выкачиваютъ насосами на поверхность земли и подвергаютъ дальнейшей разработкѣ. Въ некоторыхъ мѣстностяхъ, к. т. въ Рейхенгаллѣ, прямо вытекаютъ изъ земли весьма обильные, почти насыщенные соленые источники. Ненасыщенные растворы предварительно сгущаютъ на такъ называемыхъ *градирняхъ*. Это суть простыя открытыя строенія наполненныя хворостомъ, допускающимъ свободный доступъ воздуха. На эти градирни накачиваютъ соляной растворъ; стекая, онъ распространяется по хворосту, испаряется и собирается въ подлежащіе бассейны въ чренахъ. Вывариваніемъ насыщенныхъ растворовъ получаютъ такъ называемую выварочную соль.

Хлористый натрій кристаллизуется изъ воды прозрачными кубами, которые при медленномъ испареніи сростаются въ четырехъ-стороннія пустыя пирамиды. Въ кипящей водѣ онъ только немногимъ растворимѣе, чѣмъ въ холодной: 100 ч. воды растворяютъ при 0° 36 ч., а при 100° 39 частей соли. Насыщенный растворъ поэтому содержитъ около 26 процентовъ соли. Кристаллы имѣютъ удѣльный вѣсъ = 2,13. При охлажденіи насыщеннаго раствора ниже—10°, кристаллизуются большія таблицы состава  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которыя при 0° теряютъ воду и снова образуютъ кубы.

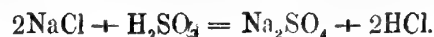
Обыкновенная поваренная соль содержитъ нѣкоторое количество магнѣевыхъ солей, вслѣдствіе чего она на воздухѣ нѣсколько распывается; совершенно же чистая соль нисколько не гигроскопична. При накаливаніи хлористый натрій растрескивается (вслѣдствіе содержанія въ немъ воды), плавится и улетучивается при высокой температурѣ.

Бромистый и іодистый натрій кристаллизуются при обыкновенной температурѣ съ 2-мя частицами воды, которую они теряютъ около 30°.

**Хлорноватая и хлорная соли** натрія  $\text{NaClO}_2$  и  $\text{NaClO}_4$  вполне сходны съ солями калия, но гораздо легче растворимы въ водѣ.

Если черезъ нагрѣтый растворъ іодновато-натріевой соли ( $\text{NaJO}_2$ ) въ тѣломъ кали пропускать струю хлора, то выдѣляется трудно растворимая соль ( $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (срав. стр. 285), которая при раствореніи въ слабой азотной кислотѣ переходитъ въ нормальную соль  $\text{NaJO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Сѣрно-натріевая соль**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , или **глауберова соль** встрѣчается въ природѣ въ водномъ и безводномъ состояніяхъ въ видѣ залежей—особенно въ Испаніи, и заключается въ многихъ минеральныхъ водахъ. Она получается какъ побочный продуктъ при добываніи поваренной соли изъ морской воды или изъ солончаковъ. Въ громадныхъ размѣрахъ она добывается заводскимъ путемъ, кветъ матеріалъ для полученія соды, разложеніемъ хлористаго натрія сѣрной кислотой, въ муфельныхъ печахъ:



Образующуюся при этой реакціи, въ большихъ количествахъ, соляную кислоту сгущаютъ въ коксовыхъ башняхъ.

Въ новѣйшее время значительныя количества сѣрнонатріевой соли добываются также обѣинымъ разложеніемъ хлористаго натрія и сѣрноматнѣевой соли при морозѣ; производство это особенно развито въ Стасфуртѣ (въ Пруссіи), гдѣ встрѣчаются значительныя залежи сѣроматнѣевой соли:



Сѣрнонатріевая соль кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ 10-ью частицами воды ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) въ большихъ призмахъ одноклиномѣрной системы; кристаллы вывѣтриваются на воздухѣ и распадаются въ бѣлый порошокъ. Будучи нагрѣта до 33°, она плавится въ кристаллизационной водѣ, и при дальнѣйшемъ нагрѣваніи мало по малу теряетъ всю воду, затвердѣваетъ, и снова плавится при красно-капильномъ жарѣ. Растворимость этой соли представляетъ слѣдующія интересныя отношенія: 100 частей воды растворяютъ при 0° 12 ч.

соли, при 18° 48 ч., при 25° 100 ч., при 30° 200 ч., а при 33° 327 ч. водной соли (соответствующія 50,6 частямъ безводной соли). При этой температурѣ растворимость соли бываетъ наибольшая; при повышеніи температуры она постепенно уменьшается, — при 50° 100 ч. воды растворяютъ только 263 ч., а при 100° 238 частей соли. Такое исключительное содержаніе этой соли объясняется тѣмъ, что натріевая соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  даже въ водномъ растворѣ начинаетъ разлагаться при 33° на воду и безводную соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , которая менѣе растворима, чѣмъ водная соль. Такое разложеніе происходитъ не разомъ, но постепенно, съ повышеніемъ температуры, вслѣдствіе чего и растворимость постепенно уменьшается. Мы имѣемъ здѣсь случай диссоціаціи въ водномъ растворѣ. Насыщенный при 33° растворъ, при дальнѣйшемъ нагреваніи мутится и выдѣляетъ часть соли въ безводномъ состояніи въ видѣ мелкихъ ромбическихъ октаэдровъ.

Растворъ сѣрно-натріевой соли представляетъ еще слѣдующее замѣчательное свойство. Если насыщенный при 33° растворъ охладить до обыкновенной температуры и даже ниже, то никакихъ кристалловъ не выдѣляется, хотя при низкихъ температурахъ соль значительно менѣе растворима. Мы имѣемъ здѣсь явленіе *пересыщеннаго раствора*, замѣчаемое и надъ многими другими тѣлами, хотя менѣе рѣзко, чѣмъ надъ глауберовою солью. Пересыщенный растворъ ея можно двигать, взбалтывать, однако кристаллизація не произойдетъ. Но стоитъ только прикоснуться къ раствору стеклянной палочкой или другимъ твердымъ тѣломъ — и кристаллизація произойдетъ мгновенно. Подобнымъ образомъ кристаллизацію вызываетъ и воздушная пыль; слѣдовательно для полученія пересыщенного раствора отверстие сосуда слѣдуетъ закрыть пробкою или бумагою. Точныя изслѣдованія показали, что закристаллизовываніе такого раствора всегда обусловливается прикосновеніемъ къ нему уже готовыхъ кристалликовъ глауберовою соли, которые поэтому должны заключаться по всюду въ воздухѣ, потому что только пролежавшія въ воздухѣ твердыя тѣла вызываютъ кристаллизацію; — зарожденіе кристалла поэтому обусловливается предшествованіемъ подобнаго кристалла, аналогично тому какъ кѣточка зарождается кѣточкою.

При кристаллизаціи пересыщенного раствора замѣчается значительное повышеніе температуры, что зависитъ отъ перехода жидкаго тѣла въ твердое, обладающее, какъ всѣ твердыя тѣла, меншей теплоемкостью (стр. 70). Изъ пересыщенного раствора ниже 10° иногда произвольно выдѣляются прозрачныя кристаллы состава

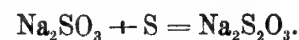
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которые на воздухѣ или отъ прикосновенія съ твердыми тѣлами дѣлаются непрозрачными, распадаясь на безводную сѣрнонатріевую соль и на глауберовую соль.

Сѣрно-натріевая соль употребляется въ медицинѣ, (*sal mirabile Glauberi*) какъ слабительное средство, а въ технологіи для изготовленія стекла и, главнымъ образомъ, для производства соды (см. стр. 298).

Кислая сѣрно-натріевая соль  $\text{NaHSO}_4$ , получаемая дѣйствіемъ сѣрной кислоты на среднюю соль или на хлористый натрій ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ ), кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ одною частицею воды и содержится вполне какъ калиевая соль.

Соли *сѣрнистой кислоты* получаютъ дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на ѣдкій натръ. Средняя соль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  кристаллизуется при средней температурѣ съ  $7\text{H}_2\text{O}$ ; въ присутствіи же ѣдкаго натра или изъ нагрѣтаго раствора, она выдѣляется въ безводныхъ кристаллахъ. Кислая соль  $\text{NaHSO}_3$  выдѣляется на воздухѣ сѣрнистый ангидридъ и окисляется въ сѣрно-натріевую соль.

Сѣрноватисто-натріевая соль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  получается при кипяченіи раствора средней сѣрнисто-натріевой соли съ сѣрнымъ цвѣтомъ:



Она кристаллизуется съ  $5\text{H}_2\text{O}$  въ большихъ одноклиномѣрныхъ призмахъ, легко растворяется въ водѣ и слегка расплывается на влажномъ воздухѣ. Она плавится при 56° въ кристаллизаціонной водѣ, отдаетъ всю воду при 100° и разлагается при накаливаніи на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ; если сухую соль накалить на воздухѣ, то  $\text{Na}_2\text{S}_3$  сгораетъ синимъ пламенемъ. Водный растворъ дѣйствіемъ кислотъ разлагается по уравненію (ср. стр. 190).



Подобно сѣрно-натріевой соли она легко образуетъ пересыщенные растворы. Сѣрноватистая соль служитъ сильно возстановляющимъ средствомъ: она переводитъ хлоръ, бромъ и іодъ въ водородистыя соединенія или въ галогенныя соли:



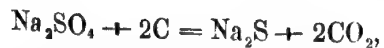
Тетрагатиоковая соль

Поэтому растворъ іода обезцвѣчивается сѣрноватистой солью. Реакція съ хлоромъ идетъ нѣсколько иначе; образуются хлористый натрій и сѣрная кислота. На этой реакціи основано употребленіе сѣрноватистой соли, какъ *антихлора*, а именно, какъ средство отнимающее избытокъ хлора, употребляемаго для бѣленія тканей.

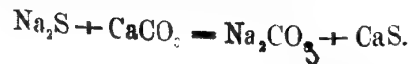
Сѣрноватистая соль употребляется также въ фотографіи, вслѣдствіе способности ея растворить хлористое, бромистое и іодистое серебро.

Угленатріевая соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или *сода*. Соль эта, имѣющая обширное примѣненіе въ технику, вывѣтривается въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ изъ почвы, и содержится въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ и въ такъ называемыхъ натронныхъ озерахъ (въ Венгріи, въ Египтѣ, на берегахъ Каспійскаго моря). Она заключается въ золѣ многихъ морскихъ растений и водорослей, которыя поглощаютъ изъ почвы преимущественно соли натрія (между тѣмъ какъ материковыя растенія содержатъ соли кальція и даютъ при сжиганіи поташъ). Зола этихъ водорослей, называемая во Франціи и Англіи *vaees* и *kelp*, прежде служила главнымъ матеріаломъ для добыванія соды. Теперь же сода почти исключительно добывается заводскимъ путемъ въ громадныхъ количествахъ изъ хлористаго натрія, по способу открытому въ 1808 году Лебланомъ.

По этому способу хлористый натрій дѣйствіемъ сѣрной кислоты сначала превращаютъ въ сѣрно-натріевую соль (стр. 295). Затѣмъ сухую сѣрно-натріевую соль смѣшиваютъ съ углемъ и мѣломъ или известнякомъ (углекальціевая соль) и сильно прокаливаетъ смѣсь въ пламенныхъ печахъ. Происходящую при этомъ реакцію можно раздѣлить на двѣ фазы. Сначала уголь раскисляетъ сѣрно-натріевую соль:



а сѣрнистый натрій, реагируя съ углекальціевой солью, образуетъ сѣрнистый кальцій и соду:



Кромѣ того, дѣйствіемъ высокой температуры часть углекальціевой соли разлагается на окись кальція и угольный ангидридъ, который съ углемъ образуетъ окись углерода. Появленіе окиси углерода, горящаго синимъ пламенемъ, обозначаетъ конецъ реакціи. Такимъ образомъ продуктами реакціи въ плавѣ получаютъ угленатріевую соль, сѣрнистый кальцій и окись кальція. Сплавъ затѣмъ выщелачиваютъ водою; вся сода растворяется, а въ остаткѣ остается соединеніе окиси кальція съ сѣрнистымъ кальціемъ ( $\text{CaO} \cdot 2\text{CaS}$ ), нерастворимое въ водѣ (содовый остатокъ). Выпаривая растворъ и прокаливая остатокъ, получаютъ продажную *сырую кальцинированную соду*, заключающую много постороннихъ примѣсей, побочныхъ продуктовъ взаимодѣйствія взятыхъ матеріаловъ. Такъ, между прочимъ, въ растворѣ заключается значительное количество ѣдкаго натра, происшедшаго дѣйствіемъ избытка угля на угле-натріевую соль:

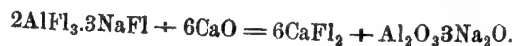


Увеличивая количество угля при выплавкѣ соды, теперь прямо, вмѣстѣ съ содою, добываютъ пѣdkій натръ. Для очищенія сырой соды ее перекристаллизовываютъ изъ воды; выдѣляются большіе прозрачные кристаллы почти чистой соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  — *кристаллическая сода*), а въ растворѣ заключается все количество ѣдкаго натра.

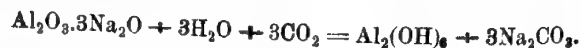
Фабрикація соды составляетъ одну изъ самыхъ важныхъ отраслей химической промышленности и представляетъ примѣръ усложненія и взаимнаго обусловливанія химическихъ операций. Исходными матеріалами служатъ поваренная соль и сѣрная кислота, которая добывается на тѣхъ-же содовыхъ заводахъ изъ сѣры или изъ сѣрнистыхъ колчедановъ по камерному процессу (стр. 183). Первыми продуктами получаютъ глауберова соль и соляная кислота; послѣдняя имѣетъ только ограниченное примѣненіе и поэтому перерабатывается на тѣхъ-же самыхъ заводахъ въ другія хлористыя соединенія, преимущественно въ бѣлильныя соли (помощію перекиси марганца). Затѣмъ изъ глауберовой соли добывается сода и ѣdkій натръ. Прежде все количество сѣры, употребляемой для добыванія сѣрной кислоты, требующей для разложенія хлористаго натрія по этому способу, переходило въ содовые остатки и пропало для производства; теперь однако, большая часть сѣры снова восстанавливается изъ остатковъ, и такимъ образомъ снова входитъ въ круговоротъ производства. Содовое производство, по сло-

соду Леблана, главным образом развито въ Англіи, простирается ежегодно до 20 миллионных пудовъ; въ Россіи же оно пока почти вовсе не привилось, вследствие усложненія его вышеупомянутыми побочными производствами.

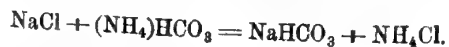
Значительное количество соды добывается также изъ минерала *криолита*, соединенія фтористаго алюминія съ фтористымъ натріемъ  $AlF_3 \cdot 3NaF$ , встречающагося сплошными залежами въ Исландіи. Минералъ накаливается съ известью: образуются фтористый кальцій и растворимое въ водѣ соединеніе глинозема съ натромъ (см. алюминій);



Плавъ выщелачиваютъ водою и пропускаютъ черезъ растворъ угольный ангидридъ; тогда выдѣляется водный глиноземъ, а въ растворѣ имѣется сода:



Наконецъ, въ послѣднее время распространяется третій способъ добыванія соды. Онъ основанъ на взаимодѣйствіи раствора хлористаго натрія и кислой угле-аммоніевой соли подъ нѣкоторымъ давленіемъ:

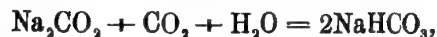


Осаждается мало растворимая кислая угле-натріевая соль, которая при нагреваніи переходитъ въ соду. Остающіяся въ растворѣ хлористый аммоній, при дѣйствіи углекислой извести, снова даетъ угле-аммоніевую соль. Такимъ образомъ одно и тоже количество амміака служитъ для превращенія неограниченнаго количества хлористаго натрія въ соду (хлоръ при этомъ процессѣ пропадаетъ). Практическія затрудненія, мѣшавшія водворенію этого процесса, теперь устранены и *аммоніакный процессъ* добыванія соды уже отчасти замѣнилъ Леблановскій процессъ.

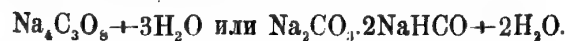
Угле-натріевая соль кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ большихъ однокристаллическихъ кристаллахъ съ 10 частицами воды ( $Na_2CO_3 + 10H_2O$ ). Кристаллы вывѣтриваются на воздухѣ, распадаясь въ бѣлый порошокъ. При нагреваніи до  $34^\circ$  они плавятся въ кристаллизационной водѣ, выдѣляютъ ее и даютъ порошкообразный гидратъ  $Na_2CO_3 + H_2O$ , который при  $100^\circ$  отдаетъ всю воду. При  $30 - 50^\circ$  изъ раствора получаютъ ромбическіе кристаллы состава  $Na_2CO_3 + 7H_2O$ . Безводная соль снова поглощаетъ на воздухѣ воду, но не расплывается. При красно-капильномъ жарѣ она плавится и

улетучивается нѣсколько при бѣломъ каленіи. 100 частей воды при  $0^\circ$  растворяютъ 18 ч., а при  $38^\circ - 138$  частей сухой соли; затѣмъ растворимость постепенно уменьшется, что обусловливается, какъ при глауберовой соли, образованіемъ менѣе растворимыхъ гидратовъ. Угле-натріевая соль имѣетъ щелочной вкусъ и реакцію; кислоты выдѣляютъ изъ нея угольный ангидридъ.

Кислая угле-натріевая соль  $NaHCO_3$  получается дѣйствіемъ угольнаго ангидрида на среднюю соль:



и кристаллизуется въ небольшихъ безводныхъ таблицахъ. Она растворяется въ 10—11 ч. воды и имѣетъ слабо щелочную реакцію. При кипяченіи раствора, выдѣляя угольный ангидридъ, она превращается въ двунатріевую соль. Если растворъ быстро выпарить, то выдѣляются небольшіе призматическіе кристаллы, такъ называемой *полутормо-угольной соли*, состава:



Соль эта отлагается также въ натронныхъ озерахъ Венгріи и Африки и называется *Трона* или *Угао*.

**Азотнонатріевая соль**  $NaNO_3$ , или *чилійская селитра*, встречается въ Перу большими залежами. Она кристаллизуется ромбоэдрами близкими къ кубу, отъ чего и названа *кубическою селитрою*. Въ водѣ она нѣсколько легче растворима, чѣмъ калиевая селитра. На воздухѣ она притягиваетъ влагу и поэтому не годится для изготовленія пороха. По остальнымъ отношеніямъ она вполне сходна съ азотнокалиевою солью.

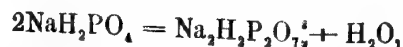
При накаливаніи она плавится около  $300^\circ$ , выдѣляетъ кислородъ и превращается въ *азотистую соль*  $NaNO_2$ . Азотно-натріевая соль служитъ для приготовленія азотной кислоты и калиевой селитры (стр. 287), а также какъ удобрительное средство.

**Фосфорная соли** натрія менѣе растворимы и лучше кристаллизуются, чѣмъ калиевыя соли. *Тринатріевая соль*  $Na_3PO_4$ , получаемая смѣшеніемъ одной частицы фосфорной кислоты съ тремя частицами натра, кристаллизуется

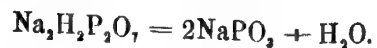
съ  $12\text{H}_2\text{O}$  въ шести-стороннихъ призмахъ. Она имѣетъ сильно щелочную реакцію, поглощаетъ на воздухѣ угольный ангидридъ и превращается въ двунатріевую соль.

*Дву-натріевая соль*  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , самая постоянная изъ фосфорныхъ солей, получается насыщеньемъ фосфорной кислоты угле-натріевой солью, до слабо щелочной реакціи. Она кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ  $12\text{H}_2\text{O}$  большими призмами, которыя имѣютъ соленый вкусъ и вывѣтриваются на воздухѣ. Она имѣетъ слабо щелочную реакцію и растворяется въ 4 ч. воды. При накаливаніи она теряетъ воду, плавится около  $300^\circ$  и превращается въ *пирофосфорную соль*  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (срав. фосфорная кислота), которая изъ воды кристаллизуется съ  $10\text{H}_2\text{O}$ . При кипяченіи съ азотною кислотою пиро-соль снова превращается въ соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

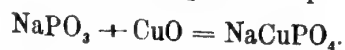
*Одно-натріевая соль*  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  кристаллизуется съ одною частицею  $\text{H}_2\text{O}$  въ ромбическихъ призмахъ и имѣетъ кислую реакцію. Будучи нагрѣта до  $100^\circ$ , она теряетъ кристаллизационную воду, а при  $200^\circ$  превращается въ дву-натріевую соль пирофосфорной кислоты:



которая при  $240^\circ$  переходитъ въ *натріевую соль метафосфорной кислоты*  $\text{NaPO}_3$ :



Смотря по условіямъ плавленія и охлажденія получаются различныя видоизмѣненія метафосфорной соли, которыя вѣроятво полимерны ( $n\text{NaPO}_3$ ). При сплавленіи мета-фосфорной соли съ окислами металловъ, послѣдніе растворяются, образуя соли орто-фосфорной кислоты:



Получаемыя такимъ образомъ стекла для нѣкоторыхъ металловъ окрашены въ характерные цвѣта, и поэтому служатъ для открытія этихъ металловъ.

Соли мышьяковой кислоты вполне аналогичны съ фосфорными солями. Изъ натріевыхъ солей сурьмяной кислоты упомянемъ

*двунатріевую соль пиросурьмяной кислоты*  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ , которая нерастворима въ холодной водѣ, между тѣмъ какъ калиевая соль легко растворяется.

**Борно-натріевая соль.** Соли нормальной борной кислоты  $\text{B(OH)}_3$  (стр. 241) мало постоянны. При дѣйствіи на нихъ воды, или при кипяченіи борной кислоты съ растворомъ соды, получается соль состава  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ , называемая *бура*. Ее слѣдуетъ разсматривать какъ соль пироборной кислоты  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 4\text{B(OH)}_3 - 5\text{H}_2\text{O}$ .

Бура встрѣчается въ нѣкоторыхъ озерахъ въ Тибетѣ и Италіи, имѣетъ значительное техническое употребленіе и готовится изъ самородной борной кислоты. Она кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ  $10\text{H}_2\text{O}$  въ безцвѣтныхъ призмахъ, вывѣтривающихся на воздухѣ. Она растворяется въ 14 ч. холодной и въ  $\frac{1}{2}$  ч. горячей воды и имѣетъ слабо щелочную реакцію. Если буру кристаллизовать изъ воднаго раствора, нагрѣтаго выше  $60^\circ$ , то получаютъ правильные октаэдры, состава  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  (*октаэдрическая бура*). При накаливаніи бура теряетъ воду, сильно вспучивается и образуетъ бѣлую пористую массу (обожженная бура), которая плавится при краснокалѣльномъ жарѣ и застываетъ въ прозрачную стекловидную массу. Борное стекло при сплавленіи способно растворять окислы металловъ, образуя съ ними прозрачныя стекла, которыя часто окрашены въ характерный цвѣтъ. Она употребляется поэтому при реакціяхъ помощію паяльной трубки, для открытія нѣкоторыхъ металловъ; такъ соли мѣди даютъ голубыя, а соединенія хрома зеленныя стекла.

На способности буры растворять окислы металловъ основывается также употребленіе ея для сплавленія и сплавиванія металловъ.

**Кремненатріевая соль** или *натровое растворимое стекло* вполне относится какъ калиевое соединеніе. Она готовится проще всего сплавленіемъ кварцоваго песка съ сѣрно-натріевою солью и углемъ.

Сѣрнистыя соединенія натрія также вполне сходны съ калиевыми.

**Реакции солей натрия.** Всѣ натріевыя соли легко растворимы въ водѣ, за исключеніемъ лишь пиротурьмановой соли (стр. 303), которая можетъ служить для выдѣленія натрія изъ растворовъ солей его. Внесенныя въ пламя, натріевыя соединенія окрашиваютъ его въ ярко желтый цвѣтъ, затемняющій окрашиванія производимыя другими металлами. Спектръ натріеваго пламени характеризуется весьма яркой желтой линіею, которая при сильномъ увеличеніи распадается на двѣ линіи.

#### Литій.

Li = 7.

Литій довольно рѣдко встрѣчается въ природѣ, въ видѣ *ленидолита* (силиката) и *трифиллита* (фосфорной соли). Въ весьма малыхъ количествахъ онъ заключается въ многихъ минеральныхъ водахъ и въ золахъ растений, к. т. табака, свекловицы и др.

Металлическій литій, получаемый гальваническимъ разложеніемъ сплавленнаго хлористаго литія, представляетъ серебристо-бѣлый, мягкій металлъ, разлагающій воду. Удѣльный вѣсъ его = 0,59; это самый легкій металлъ, который даже плаваетъ надъ нефтью. Онъ плавится при 180° и горитъ ярко бѣлымъ пламенемъ.

Соли литія весьма сходны съ солями натрія. *Хлористый литій* LiCl кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ безводныхъ октаэдрахъ, а ниже +10° получаютъ кристаллы съ 2H<sub>2</sub>O; онъ разсыпается на воздухѣ.

**Фосфорная соль** Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и угольная Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> трудно растворимы въ водѣ и осаждаются изъ растворовъ солей литія, дѣйствіемъ фосфорно и угле-натріевыхъ солей; угольная соль имѣетъ щелочную реакцію. По этимъ двумъ солямъ литій приближается къ металламъ группы магнія (ср. стр. 279).

Соли литія окрашиваютъ пламя въ кармузиновый цвѣтъ; спектръ ихъ характеризуется ярко-красною линіею.

#### Аммоніевыя соединенія.

Мы видѣли, что амміакъ способенъ прямо соединяться съ кислотами, образуя солеобразныя соединенія, вполне сходныя съ солями металловъ, а преимущественно съ

солями калия, съ которыми онѣ большей частью изоморфны. Группа NH<sub>4</sub>, играющая въ этихъ соединеніяхъ роль одноатомнаго металла, названа *аммоніемъ*, а амміачныя соли — *солями аммонія*. Металлическій характеръ группы (NH<sub>4</sub>) подтверждается существованіемъ *аммоніевой амальгамы*, вполне сходной съ калиевой или натріевой амальгамою. Для полученія этой амальгамы кусокъ хлористаго аммонія NH<sub>4</sub>Cl, подвергаютъ дѣйствію гальваническаго тока, погружая отрицательный платиновый электродъ въ углубленіе наполненное ртутью. Тогда, совершенно какъ при разложеніи хлористаго калия или натрія, на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется металлъ, въ данномъ случаѣ аммоній, который, растворяясь въ ртути, образуетъ амальгаму, въ видѣ весьма объемистой массы металлическаго вида. Такую же самую аммоніевую амальгаму получаютъ, если амальгаму натрія облить крѣпкимъ растворомъ хлористаго аммонія, при чемъ масса сильно увеличивается въ объемѣ, сохраняя металлическій видъ:



Амальгама натрія.

Амальгама аммонія.

Аммоніевая амальгама весьма нестойка и скоро распадается на ртуть, амміакъ и водородъ.

Растворяясь въ водѣ, амміакъ образуетъ щелочную жидкость; нѣтъ однако причинъ принимать въ этомъ растворѣ существованія *гидрата аммонія* NH<sub>4</sub>.ОН. Но существуютъ органическія производныя гидрата аммонія, въ которыхъ аммоніевый водородъ замѣщенъ углеводородными группами, напр. гидратъ тетра-метил-аммонія N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.ОН; это суть густыя жидкости съ сильно щелочной реакціею, вполне сходныя съ ѣдкимъ кали или натромъ.

**Хлористый аммоній** NH<sub>4</sub>Cl, или **нашатырь**, встрѣчается въ природѣ вблизи вулкановъ. Прежде онъ получался возгонкою верблюжьего помета (sal ammoniacum), теперь же добывается насыщеніемъ амміачной воды газовыхъ заводовъ соляной кислотой. Растворъ выпариваютъ до суха, а остатокъ, для очищенія, накалываютъ въ чугунныхъ котлахъ. Тогда нашатырь возгоняется въ видѣ полупрозрачной волокнистой массы.



**Сѣрнистый аммоній**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  получается прямымъ соединеніемъ 1 объема  $\text{H}_2\text{S}$  и 2 об.  $\text{NH}_3$  при  $-18^\circ$ , въ видѣ кристаллической массы, которая уже при средней температурѣ распадается на  $\text{NH}_4\text{SH}$  и  $\text{NH}_3$ . Водный растворъ его получаютъ прибавляя къ раствору сѣрогидрата аммонія эквивалентное количество амміака:  $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Сѣро-гидратъ аммонія  $\text{NH}_4\text{SH}$  выдѣляется въ кристаллахъ, если черезъ спиртовый растворъ амміака пропустить сѣроводородъ. Въ водномъ растворѣ онъ получается насыщеніемъ воднаго амміака избыткомъ сѣроводорода. Растворъ сначала безцвѣтенъ, но, простоявъ на воздухѣ, дѣлается желтымъ, вслѣдствіе образованія много-сѣрнистаго аммонія  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ . Такой же *желтый сѣрнистый аммоній* получаютъ, растворя въ безцвѣтномъ растворѣ сѣрный цвѣтъ.

*Реакціи солей аммонія.* Всѣ аммоніевыя соли летучи и разлагаются при нагреваніи. Ёдкій натръ и кали выдѣляютъ изъ нихъ амміакъ, легко узнаваемый по запаху и по щелочной реакціи. Хлористая платина осаждаетъ изъ растворовъ амміачныхъ солей трудно растворимый, кристаллическій желтый осадокъ хлоро-платината аммонія  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Винная кислота осаждаетъ кислую винно-аммоніевую соль.

Вторая группа періодической системы элементовъ (см. таблицу стр. 247) обнимаетъ двуатомные металлы, образующіе соединения двуатомнаго типа и представляющіе по общему ихъ химическому характеру весьма много сходствъ. Въ частности взаимныя отношенія и аналогіи ихъ вполне опредѣляются періодической системою. Бериллій и магній принадлежатъ къ двумъ малымъ періодамъ, соответствующіе члены которыхъ довольно сходны между собою. Однако бериллій, принадлежащій къ первому періоду, по многимъ свойствамъ приближается также къ алюминію (ср. бериллій), подобно тому какъ литій при-

ближается къ магнию (ср. стр. 304); характеръ перваго періода именно различается нѣсколько отъ втораго періода.

Элементы кальцій, стронцій и барій, составляющіе вторые члены трехъ большихъ періодовъ, представляютъ полную аналогію и по сильной основности приближаются къ щелочнымъ металламъ К, Rb и Cs. Соответствующіе имъ члены второй подгруппы: цинкъ, кадмій, а также и ртуть, весьма сходны между собою, суть тяжелые металлы и проявляютъ гораздо меньшую основность, такъ какъ они собственно относятся къ правымъ отрицательнымъ сторонамъ трехъ большихъ періодовъ. Вслѣдствіе двойной періодичности послѣднихъ, обѣ подгруппы сходны съ магниемъ, особенно по формамъ и свойствамъ и соединеній.

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
9	24	40	87,5	137
		Zn	Cd	Hg
		65	112	200

#### Группа щелочно-земельныхъ металловъ.

##### Кальцій. Стронцій. Барій.

Металлы эти называются щелочными, такъ какъ гидраты ихъ имѣютъ щелочно-основной характеръ, а земельными, потому что многія соединенія ихъ имѣютъ землестый видъ и входятъ въ составъ земной поверхности. Они представляютъ такую же постепенность въ измѣненіи своихъ свойствъ и такое же соотношеніе въ величинѣ атомнаго вѣса, какъ элементы группы калия. Съ повышеніемъ атомнаго вѣса и атомнаго объема (ср. стр. 278) увеличивается ихъ химическая энергія и щелочной характеръ. Барій энергичнѣе разлагаетъ воду и легче окисляется, чѣмъ стронцій и кальцій. Соответственно этому, гидратъ барія есть болѣе сильная щелочь, сходная съ ёдкимъ кали; онъ легко растворяется въ водѣ, не разлагается при наваливаніи и жадно притягиваетъ уголь-

ный ангидридъ. Угольная соль его весьма постоянна, плавится и разлагается только при бѣломъ каленіи, и то только отчасти. Между тѣмъ гидратъ кальція трудно растворимъ въ водѣ и отдаетъ воду при накаливаніи; угольная соль его при накаливаніи разлагается на окись кальція и угольный ангидридъ. Стронцій по общему характеру занимаетъ средину между баріемъ и кальціемъ.

Представляя такимъ образомъ большое сходство съ щелочными металлами, щелочно-земельные металлы различаются отъ нихъ главнымъ образомъ нерастворимостью угольных и фосфорныхъ солей, а еще болѣе сѣрноокислыхъ солей. Растворимость этихъ солей часто обратно пропорціональна атомному вѣсу. Такъ сѣрнобаріевая соль почти вполне нерастворима, а кальціевая соль требуетъ для растворенія 400 частей воды; сѣрностронціевая соль по растворимости занимаетъ средину между солями кальція и барія.

Металлы этой группы не образуютъ летучихъ соединений и теплоемкость ихъ не была опредѣлена: слѣдовательно, такъ какъ прямыхъ способовъ для опредѣленія атомнаго вѣса не имѣлось (стр. 259), то возможно было придавать имъ атомные вѣсы равные ихъ эквивалентнымъ вѣсамъ ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca} = 20$ ). Однако большое сходство соединений ихъ съ соединениями магнія, а преимущественно изоморфизмъ ихъ говорили въ пользу двуатомности щелочноземельныхъ металловъ, а слѣдовательно и удвоенныхъ атомныхъ вѣсовъ. Эти заключенія въ последнее время подтверждены были для кальція опредѣленіемъ его теплоемкости.

### Кальцій.

$\text{Ca} = 40$ .

Кальцій принадлежитъ къ наиболѣе распространеннымъ на земной поверхности элементамъ. Въ видѣ угольной соли онъ составляетъ известнякъ, мѣль и мраморъ; въ видѣ сѣрной соли—гипсъ и алебастръ, образующіе значительныя залежи во всѣхъ наслоенныхъ формаціяхъ. Въ соединеніи съ кремневой кислотой кальцій входитъ въ составъ большей части кремнеземистыхъ горныхъ породъ; въ видѣ фтористой соли онъ образуетъ плавленый

шпатель, въ видѣ фосфорной соли фосфоритъ. Кроме того, онъ встрѣчается въ растеніяхъ и въ животныхъ, образуя преимущественно кости и скорлупы раковинъ.

Металлическій кальцій, получается электролизомъ сплавленного хлористаго кальція, или накаливаніемъ іодистаго кальція съ натріемъ, или хлористаго кальція съ натріемъ и цинкомъ. Хотя сродство кислорода къ кальцію слабѣе, чѣмъ къ щелочнымъ металламъ (K, Na), однако окись кальція (какъ и окиси стронція и барія) не возстановляется ни углемъ, ни желѣзомъ, ни натріемъ, что, вѣроятно, обусловливается тугоплавкостью и нелетучестью окиси кальція.

Кальцій есть желтый, блестящій и тягучій металлъ, который въ сухомъ воздухѣ довольно постояненъ, а во влажномъ скоро покрывается слоемъ гидрата кальція. Удельный вѣсъ его 1,55—1,6. При краснокальномъ жарѣ онъ плавится и сгараетъ на воздухѣ ярю желтымъ свѣтомъ. Воду кальцій разлагаетъ довольно энергично, подобно натрію.

Окись кальція  $\text{CaO}$  получается накаливаніемъ азотной соли  $\text{Ca(NO}_3)_2$ . Въ техникѣ же она добывается обжиганіемъ известняка или мрамора  $\text{CaCO}_3$  въ шахтенныхъ печахъ (*жаренная известь*). Она представляетъ бѣлую или сѣроватую аморфную массу, не способную сплавляться при самыхъ высокихъ температурахъ. При накаливаніи въ пламени гремучаго газа она выдѣляетъ ярю бѣлый свѣтъ (Друммондовъ свѣтъ). На воздухѣ она притягиваетъ влагу и угольный ангидридъ и превращается въ угольную соль. Съ водою она соединяется съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла—она *гасится*, распадаясь въ бѣлый порошокъ гидрата кальція  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Когда известнякъ не чистъ, а содержитъ много постороннихъ примѣсей, особенно глину и магнезію, то получаемая изъ него обжиганіемъ известь гасится довольно трудно и называется *тощей*, въ различіе отъ чистой извести, называемой *жирною*, которая съ водою легко распадается въ порошокъ.

Гидратъ кальція  $\text{Ca(OH)}_2$ , *гашеная* или *пдкая известь*, представляетъ бѣлый, рыхлый порошокъ, который съ водою даетъ тѣстообразную массу, называемую *известкою*.

Размѣшанный въ большомъ количествѣ воды онъ составляетъ *известковое молоко*. Въ холодной водѣ онъ весьма трудно растворяется (1 ч. въ 760 ч. воды), а еще труднѣе въ горячей водѣ, такъ что насыщенный на холоду растворъ мутится при нагреваніи. Растворъ имѣетъ сильно щелочную реакцію и вообще всѣ свойства щелочи. На воздухѣ гидратъ притягиваетъ угольный ангидридъ и образуетъ угольную соль. При краснокальномъ жарѣ гидратъ распадается на окись кальція и воду.

Гашеная известь употребляется для приготовленія *воздушнаго цемента*, который представляетъ смѣсь извести съ водою и пескомъ. На воздухѣ такое тѣсто затвердѣваетъ вслѣдствіе того, что известь, притягивая угольный ангидридъ, образуетъ угольную соль, а часть ея соединяется съ кремнеземомъ песка и образуетъ силикаты; тѣмъ старѣе цементъ, тѣмъ онъ тверже и крѣпче. Известь входитъ въ составъ *гидравлическихъ цементовъ*. Они получаютъ накаливаніемъ смѣси извести (или мѣла) съ глиною (около 15%) и кремнеземомъ. Прокаленная масса, размѣшанная съ водою, быстро затвердѣваетъ. Нѣкоторые известняки, содержащіе до 20% глины, при обжиганіи прямо даютъ массу, твердѣющую подъ водою. Составъ гидравлическихъ цементовъ бываетъ различенъ; а поэтому и процессъ отвердѣванія, состоящій главнымъ образомъ въ образованіи сложныхъ силикатовъ, не одинаковъ и не вполне еще разъясненъ.

Перекись кальція  $\text{CaO}_2$ , соединенная съ водою, осаждается въ видѣ кристаллическихъ чешуекъ, если къ раствору перекиси барія въ разведенной соляной кислотѣ (содержащему поэтому перекись водорода) прилить известковой воды; она весьма нестойка.

Галогидныя соли кальція получаютъ насыщеніемъ йодной извести или ея угольной соли галогидно-водородными кислотами. Онѣ образуются также прямымъ соединеніемъ составныхъ частей; кальцій горитъ въ парахъ хлора, брома и іода. Въ технику хлористый кальцій добывается какъ побочный продуктъ при приготовленіи амміака.

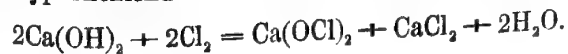
Хлористый кальцій  $\text{CaCl}_2$  кристаллизуется изъ воднаго раствора съ  $6\text{H}_2\text{O}$ , большими прозрачными шестигран-

ными призмами. Въ разрѣженномъ пространствѣ онъ теряетъ  $4\text{H}_2\text{O}$ , а остальные двѣ частицы воды отдаетъ только выше  $200^\circ$ . Сухая соль плавится при краснокальномъ жарѣ и застываетъ въ кристаллическую массу, которая жадно поглощаетъ влагу и поэтому употребляется для высушиванія газовъ. Сухая соль поглощаетъ также амміакъ, образуя съ нимъ соединеніе  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ . Кристаллическая водная соль растворяется въ водѣ съ сильнымъ пониженіемъ температуры; при смѣшеніи ея со снѣгомъ пониженіе доходитъ до  $-48^\circ$ . Будучи сплавлена на воздухѣ, сухая соль разлагается на окись кальція и хлороводородъ. Бромистый и іодистый кальцій вполне сходны съ хлористой солью.

Фтористый кальцій  $\text{CaF}_2$ , или *плавиковый шпатъ* встрѣчается въ природѣ большими кубами или октаэдрами, или сплошными массами, часто окрашенными посторонними примѣсями. Въ маломъ количествѣ онъ заключается въ волѣ растений, въ костяхъ и особенно въ эмали зубовъ. Онъ осаждается въ видѣ студенистаго осадка, если къ раствору солей кальція прибавить фтористый натрій.

Фтористый кальцій вполне нерастворимъ въ водѣ и разлагается только крѣпкими кислотами. При краснокальномъ жарѣ, онъ плавится безъ разложенія; вслѣдствіе такой легкоплавкости онъ часто употребляется для выплавки рудъ. Онъ въ высокой степени показываетъ явленіе фосфоресценціи; пролежавъ на солнечномъ свѣтѣ онъ долго свѣтится въ темнотѣ.

Хлорноватисто-кальціевая соль  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , въ чистомъ состояніи неизвѣстна. Употребляемая въ технику бѣлизная или *хлорная известь*, получаемая дѣйствіемъ хлора на гашеную известь при средней температурѣ, содержитъ вѣроятно, какъ дѣйствующую составную часть хлорноватистую соль кальція. Если допустить, что хлоръ дѣйствуетъ на гидратъ кальція подобно тому какъ на гидратъ калия или натрія (стр. 284), то реакцію можно выразить уравненіемъ:



Тогда бѣлильную известь слѣдовало бы разсматривать какъ смѣсь хлорноватистокальціевой соли съ хлористымъ кальціемъ и водою. Соотвѣтственно данному уравненію исполнѣ насыщенная хлоромъ бѣлильная известь должна бы содержать 48,9% хлора, — чего однако никогда не бываетъ, такъ какъ часть гидрата кальція остается неизмѣнною; если бѣлильную известь обрабатывать водою, то хлорноватистая соль и хлористый кальцій растворяются, а въ остаткѣ получается почти весь гидратъ кальція.

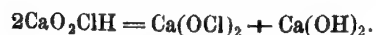
По новымъ изслѣдованіямъ дѣйствующая составная часть бѣлильной извести есть основная хлорноватистая соль кальція

$$\text{Ca} \begin{array}{c} \text{OCl} \\ \text{— OH} \end{array}$$

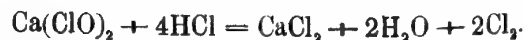
а дѣйствіе хлора на гидратъ кальція происходитъ по уравненію:



Тогда исполнѣ насыщенная бѣлильная известь можетъ содержать не больше 39% хлора — что дѣйствительно такъ и бываетъ. Образование гидрата кальція при дѣйствіи воды объясняется распаденіемъ основной соли:



Бѣлильная известь представляетъ бѣлый сухой порошокъ съ запахомъ хлорноватистой кислоты. Разведенныя соляная и сѣрная кислоты выдѣляютъ изъ нея хлоръ, а именно вдвое больше, чѣмъ заключается въ хлорноватистой соли:



При дѣйствіи сѣрной кислоты она предварительно освобождаетъ изъ хлористаго кальція (примѣшаннаго къ бѣлильной извести) хлороводородъ. На этомъ основывается употребленіе бѣлильной извести для бѣленія тканей и какъ дезинфекціонное средство. Угольный ангидридъ воздуха освобождаетъ изъ нея хлорноватистую кислоту. Количество, выдѣляемаго кислотами хлора называется *дѣйствующимъ хлоромъ*; въ хорошей бѣлильной извести его должно заключаться не менѣе 25%.

При лежаніи на воздухѣ бѣлильная известь разлагается на хлористый кальцій и кислородъ; такое разложеніе, при дѣйствіи солнечнаго свѣта, происходитъ иногда со взрывомъ, — поэтому слѣдуетъ сохранять бѣлильную из-

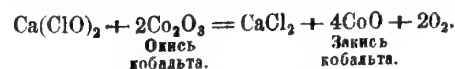
весть въ прохладномъ и темномъ мѣстѣ, въ сосудахъ не исполнѣ закрытыхъ.

При кипяченіи воднаго раствора, хлорноватистый кальцій разлагается на хлорновато-кальціевую соль и на хлористый кальцій:



На этой реакціи основано техническое добываніе хлорновато-каліевой соли (бертолетовой соли); хлорновато-кальціевую соль обмѣннымъ разложеніемъ съ хлористымъ калиемъ превращаютъ въ хлорновато-каліевую соль.

Если къ водному раствору бѣлильной извести прибавить небольшое количество окиси кобальта (или какой нибудь соли кобальта) и кипятить, то выдѣляется равномѣрная струя кислорода; — это есть весьма выгодный способъ технического добыванія кислорода. Подобно окиси кобальта дѣйствуютъ и другіе окислы, к. т. марганца, мѣди, желѣза. Реакція, происходящая здѣсь, исполнѣ аналогична разложенію перекиси водорода разными непостоянными металлическими окислами (срав. стр. 84); непрочно связанныя въ перекисяхъ и въ хлорной извести атомы кислорода соединяются между собою и даютъ свободный кислородъ:



Образовавшаяся закись кобальта, избыткомъ бѣлильной извести, снова окисляется въ окись, которая дѣйствуетъ на новое количество бѣлильной извести.

Сѣрнокальціевая соль  $\text{CaSO}_4$  весьма распространена въ природѣ. Въ безводномъ состояніи она образуетъ минералъ *ангидридъ*, кристаллизующійся въ формахъ ромбической системы. Съ  $2\text{H}_2\text{O}$  она образуетъ, *ипсъ*, являющійся часто въ большихъ прозрачныхъ одноблиномѣрныхъ кристаллахъ; въ мелко зерненомъ сложении онъ составляетъ *алебастръ*, *ипсовый камень* и *селенитъ*. Гидратъ  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  осаждается также въ видѣ мелкаго кристаллическаго порошка, если къ раствору солей кальція прибавить сѣрной кислоты.

Сѣрно-кальціевая соль трудно растворяется въ водѣ (въ 400 частяхъ при средней температурѣ). При накаиваніи гипса до  $200^\circ$  онъ отдаетъ всю воду и превращается въ

бѣлый аморфный порошокъ (*обожженный гипс*), называемый также алебастромъ, который, будучи смѣшанъ съ водою, быстро затвѣрждаетъ въ сплошную массу, вслѣдствіе обратнаго образованія водной соли  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . На этихъ реакціяхъ основано употребленіе гипса для штукатурки и отливки алебастровыхъ фигуръ. Когда гипсъ былъ слишкомъ сильно накаленъ (переженный гипсъ), то онъ не способенъ затвѣрждать съ водою; подобно ему содержится и самородный ангидридъ. Размѣшанный въ растворѣ клея, обожженный гипсъ затвѣрждаетъ въ мраморновидную массу, употребляемую для покрытія стѣнъ.

Азотно-кальціевая соль  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  образуется при гніеніи азотистыхъ веществъ въ присутствіи извести и часто вывѣтривается на сырыхъ стѣнахъ, въ хлѣбахъ. Разлагая ее поташомъ, получаютъ калиевую селитру (ср. стр. 286). Она кристаллизуется изъ воднаго раствора въ одноосновныхъ кристаллахъ съ  $4\text{H}_2\text{O}$ ; безводная соль расплывается на воздухѣ.

Соли фосфорной кислоты. Средняя или трикальціевая соль  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , встрѣчается почти во всѣхъ горныхъ породахъ, хотя небольшими количествами. Въ соединеніи съ фосфористымъ кальціемъ она образуетъ *апатиты*, которые кристаллизуются въ формахъ гексагональной системы. Въ аморфномъ состояніи, въ смѣси съ другими веществами, она образуетъ *фосфориты* и *остеолиты*, встрѣчающіеся громадными залежами въ Испаніи, Франціи и въ Россіи—въ Курской и Орловской губерніяхъ. Вывѣтриваніемъ этихъ минеральныхъ породъ фосфорная известь переходитъ въ почву, а изъ нее она принимается растеніями. Въ растеніяхъ фосфорная соль главнымъ образомъ накапливается въ злаковыхъ зернахъ и въ сѣменахъ. Въ животныхъ она образуетъ главную составную часть костей, заключающихъ въ обожженномъ состояніи около 85% этой соли. Фосфорно-кальціевая соль вполне нерастворима въ водѣ и получается въ видѣ аморфнаго студенистаго осадка, если къ раствору солей кальція прибавить фосфорно-натріевой соли ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) и амміакъ; высушенный осадокъ представляетъ бѣлую аморфную землистую массу. Въ кислотахъ, даже въ уксусной, фосфорно-кальціевая соль легко растворяется.

Вторичная соль  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  встрѣчается иногда въ гуано, въ видѣ мелкихъ блестящихъ призмъ, и осаждается изъ растворовъ солей кальція дѣйствіемъ подкисленной уксусной кислотой раствора фосфорно-дву-натріевой соли ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Она нерастворима въ водѣ. При накаливаніи переходитъ въ пирофосфорную соль  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Первичная соль  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  образуется при дѣйствіи сѣрной или соляной кислоты на предыдущія двѣ соли. Она расплывается на воздухѣ и легко растворяется въ водѣ. Накаленная до  $200^\circ$ , она разлагается на пирофосфорную соль, мета-фосфорную кислоту и воду:



А при накаливаніи этой смѣси съ углемъ метафосфорная кислота даетъ фосфоръ; на этомъ основывается техническое добываніе фосфора изъ фосфорно-кальціевой соли (стр. 118).

Фосфорно-кальціевая соль входитъ въ составъ всѣхъ растений. Поэтому присутствіе ея въ почвахъ есть необходимое условіе плодородія ихъ. При недостаткѣ ея, почву удобряютъ костяной или фосфористой мукою. Въ этихъ веществахъ заключается средняя фосфорно-кальціевая соль, которая вслѣдствіе нерастворимости ея въ водѣ трудно принимается растеніями. Поэтому часто употребляютъ растворимую кислую соль, получаемую дѣйствіемъ сѣрной кислоты на кости и фосфориты; такая масса носитъ названіе *суперфосфата*.

Углекальціевая соль  $\text{CaCO}_3$  весьма распространена въ природѣ. Она кристаллизуется въ двухъ кристаллографическихъ системахъ. Въ видѣ гексагональныхъ ромбоэдровъ она составляетъ *известковый шпатъ*, съ удѣльнымъ вѣсомъ 2,7; *исландскій шпатъ*, употребляемый для оптическихъ цѣлей, есть совершенно чистый, прозрачный видъ шпата. Кристаллизуясь въ ромбическихъ призмахъ, она составляетъ *аррагонитъ*, съ уд. вѣсомъ 3,0. Въ видѣ простаго *известняка*, имѣющаго аморфное или неяснокристаллическое сложеніе, часто въ смѣси съ другими соединеніями, какъ то съ глиною, — углекальціевая соль образуетъ цѣлыя горные хребты. *Доломитъ*, также образующій цѣлыя пласты, есть соединеніе углекальціевой

соли съ угле-магніевою. Въ мелкозернистомъ кристаллическомъ видѣ она называется *мраморомъ*. *Мнѣ* есть весьма чистая углекальціевая соль аморфнаго строенія, и состоитъ изъ микроскопическихъ скорлупъ допотопныхъ раковинъ.

Затѣмъ, углекальціевая соль встрѣчается постоянно во всѣхъ растеніяхъ и животныхъ; яичная скорлупа, раковины, кораллы, жемчугъ, главнымъ образомъ состоитъ изъ углекальціевой соли.

Если къ раствору солей кальція прибавить углещелочной соли, то получается бѣлый аморфный порошкообразный осадокъ углекальціевой соли, который въ скоромъ времени дѣлается кристаллическимъ; въ горячемъ растворѣ осадокъ обыкновенно принимаетъ форму аррагонита, а въ холодномъ—форму известкового шпата.

Въ чистой водѣ углекальціевая соль нерастворима, но она растворяется нѣсколько въ водѣ, содержащей угольный ангидридъ. Вслѣдствіе этого углекальціевая соль заключается во всѣхъ природныхъ водахъ. При стояніи такихъ растворовъ на воздухѣ, а еще легче при кипяченіи, угольный ангидридъ улетучивается и осаждается нерастворимая углекальціевая соль. Этой реакціей объясняется образование накипнаго камня, сталактитовъ, туфовъ и многихъ окаменѣлостей.

Кислотами углекальціевая соль разлагается съ шипѣніемъ, выделяя угольный ангидридъ. Накаленная до красна, она разлагается на  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaO}$ .

Кремне-кальціевая соль  $\text{CaSiO}_3$ , встрѣчается въ природѣ сплошными кристаллическими массами въ видѣ *воластонита* и входитъ въ составъ весьма многихъ природныхъ силикатовъ и технического силикатнаго продукта—стекла.

**Стекло.** Кремневая соли щелочныхъ металловъ калия и натрія весьма легкоплавки и растворимы въ водѣ. Соли кальція же (и другихъ щелочноземельныхъ металловъ) большей частью весьма тугоплавки и кристаллизуются при застываніи. Сплавы же смѣсь обоихъ силикатовъ, получаютъ аморфную прозрачную массу средней плавкости, весьма мало измѣняющуюся водою и кислотами—это есть стекло. Для получения стекла смѣсь кварцоваго песка, соды или поташа и углекальціевой соли сплавляютъ въ муфельной печи. Въ-

сто угольныхъ солей калия и натрія часто берутъ также ихъ сѣрные соли и уголь; уголь восстанавливаетъ сѣрные соли въ сѣрнистые металлы, которые кремневымъ ангидридомъ превращаются въ кремневые соли.

Различаютъ слѣдующіе сорта стекла:

*Натровое стекло* есть смѣсь силикатовъ натрія и кальція. Оно легкоплавко, и составляетъ обыкновенное бѣлое стекло.

*Калиевое* или *бодемское стекло* вмѣсто натра содержитъ кали. Оно тугоплавко, хорошо противостоитъ дѣйствію химическихъ реактивовъ и поэтому употребляется для изготовления химической посуды.

*Хрустальное стекло* и такъ называемый *флинтмассъ* вмѣсто известки содержитъ окись свинца. Такое стекло мягко, легкоплавко, имѣетъ большой показатель преломленія свѣта и отъ шлифовки принимаетъ яркій блескъ; оно поэтому употребляется для оптическихъ стеколъ и для роскошной стеклянной посуды. *Стразъ*, употребляемый для поддѣльныхъ драгоценныхъ камней, содержитъ борный ангидридъ. Наконецъ непрозрачныя *эмали* суть свинцовыя стекла, содержащія нерастворимыя въ сплавленномъ стеклѣ подмѣси, к. т. окись олова и фосфорно-кальціевую соль.

Обыкновенное оконное или бутылочное стекло получается изъ сырыхъ нечистыхъ матеріаловъ и часто окрашено въ зеленый цвѣтъ отъ закиси желѣза. Такое зеленое окрашиваніе можно уничтожить прибавленіемъ къ сплавляемой смѣси перекиси марганца. Последняя окисляетъ часть закиси желѣза, силикатъ которой слабо желтаго цвѣта; тогда желтый и зеленый цвѣтъ почти уничтожаются. Окрашенныя стекла заключаютъ окрашенные металлическіе окислы; окись хрома и мѣди окрашиваютъ стекло въ зеленый цвѣтъ, окись кобальта въ синій, закись мѣди въ ярко-красный и т. д.

**Сѣрнистыя соединенія кальція** вполне сходны съ соединениями щелочныхъ металловъ. Сѣрнистый кальцій  $\text{CaS}$ , получаемый прокаливаніемъ сѣрнокальціевой соли съ углемъ, представляетъ желтоватую массу. Съ водою онъ образуетъ *сѣроводородистый кальцій*  $\text{Ca(SH)}_2$ . Если прокалить окись кальція съ сѣрою, то получается сѣрожелтая масса, называемая известковой *сѣрной печенью*; она содержитъ *многосѣрнистыя соединенія кальція*, растворимыя въ водѣ. Подобный темножелтый растворъ получается кипяченіемъ гашенной извести съ сѣрою. Кислоты выделяютъ изъ этихъ растворовъ сѣроводородъ и сѣру, въ видѣ весьма тонкаго, почти бѣлаго, порошка, называемого сѣрнымъ цвѣтомъ. Если же, обратно, желтый растворъ приливать къ избытку кислоты, то выделяется многосѣрнистый водородъ. (ср. стр. 94).

## Стронцій.

Sr=87, 2.

Стронцій встрѣчается въ природѣ довольно рѣдко, въ видѣ угольной соли—*стронцианита*, и въ видѣ сѣрной соли—*целестина*. Соединенія стронція вполне сходны съ соединеніями кальція.

Металлическій стронцій полученъ разложеніемъ хлористаго стронція гальваническимъ токомъ. Это есть латуно-желтый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 2,5. На воздухѣ онъ окисляется и стареетъ при накаливаніи яркимъ пламенемъ. Воду онъ разлагаетъ при обыкновенной температурѣ.

Изъ соединеній стронція упомянемъ:

**Оксидъ стронція** SrO получается накаливаніемъ азотной соли. Съ водою соединяется съ сильнымъ нагреваніемъ, образуя *гидратъ стронція*  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , который въ водѣ легче растворяется, чѣмъ гидратъ кальція. Изъ воды онъ кристаллизуется съ  $8\text{H}_2\text{O}$ . При накаливаніи разлагается на SrO и  $\text{H}_2\text{O}$ , но труднѣе гидрата кальція.

**Хлористый стронцій**  $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  расплывается на воздухѣ, легко растворяется въ водѣ и нѣсколько въ спиртѣ.

**Сѣрно-стронціевая соль**  $\text{SrSO}_4$  (стронцианитъ) нерастворима въ водѣ.

**Азотно-стронціевая соль**  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , получаемая раствореніемъ угольной соли въ азотной кислотѣ, легко растворима въ водѣ. Она кристаллизуется изъ теплыхъ растворовъ въ безводныхъ октаэдрахъ, а изъ холодныхъ растворовъ въ однонаклонныхъ призмахъ съ  $4\text{H}_2\text{O}$ . Сообщая горячимъ тѣламъ ярко красное окрашиваніе, она употребляется для фейерверковъ.

**Угле-стронціевая соль**  $\text{SrCO}_3$  осаждается изъ растворимыхъ солей стронція углещелочными солями, въ видѣ аморфнаго порошка, нерастворимаго въ водѣ. При накаливаніи она разлагается на SrO и  $\text{CO}_2$ , но труднѣе угле-кальціевой соли.

## Барій,

Ba = 136,8

Барій встрѣчается въ природѣ значительными массами, въ видѣ сѣрной соли—*тяжелого шпата*, и угольной соли—*витерита*. Всѣ соединенія барія отличаются большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, откуда и названіе барія. По общему характеру барій болѣе основной щелочной металлъ, чѣмъ стронцій и кальцій.

Соединенія барія получаются или изъ угольной соли, растворяя ее въ кислотахъ, или изъ сѣрной соли. Такъ какъ послѣдняя соль почти нерастворима во всѣхъ кислотахъ, то для полученія изъ нея производныхъ, ее предварительно превращаютъ въ сѣрнистый барій. Для этого сѣрную соль смѣшиваютъ съ углемъ и сильно накалываютъ; тогда сѣрная соль, возстановляется въ сѣрнистый барій, который растворимъ въ водѣ и легко реагируетъ съ кислотами.

**Металлическій барій** впервые полученъ разложеніемъ сплавленнаго хлористаго барія гальваническимъ токомъ. Удобнѣе онъ получается слѣдующимъ способомъ. Въ насыщенный горячій растворъ хлористаго барія бросаютъ амальгаму натрія; натрій вытѣсняетъ барій и образуется баріевая амальгама. Полученную жидкую амальгаму мѣсятъ въ водѣ для отдѣленія избытка натрія, и накалываютъ ее въ струѣ водорода до удаленія всей ртути. Свѣтложелтый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 3,6. Плавится при краснокалильномъ жарѣ, но не возгоняется. На воздухѣ быстро окисляется и разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ.

**Оксидъ барія** BaO получается накаливаніемъ азотно-баріевой соли. Углебаріевая соль разлагается только при весьма высокой температурѣ и то не вполне. Оксидъ барія есть сѣроватая аморфная масса, съ уд. вѣсомъ 4,0; плавится въ пламени гремучаго газа. Съ водою сильно нагревается и образуетъ гидратъ барія.

**Гидратъ барія**  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или бѣлый баритъ, осаждается

также изъ крѣпкихъ растворовъ солей барія ѣдкимъ кали и натромъ. Кристаллизуется изъ воды большими четырехсторонними призмами съ  $8H_2O$ . Одна часть ѣдкаго барита растворяется въ 20 ч. воды при обыкновенной температурѣ и въ 3 ч. при  $100^\circ$ . Растворъ называемый *баритовой водою*, вмѣстѣ сильно щелочную реакцію и всѣ свойства щелочи; на воздухъ онъ поглощаетъ угольный ангидридъ и мутится вслѣдствіе образованія угле-баріевой соли. Гидратъ плавится при краснокалильномъ жарѣ безъ разложенія, и застываетъ въ кристаллическую массу.

**Перекись барія**  $BaO_2$ , получаемая накаливаніемъ окиси барія въ струѣ воздуха или кислорода, нечиста и содержитъ окись барія. Для очищенія, ее растираютъ въ водѣ и пересыщаютъ весьма разведенной соляной кислотой. Къ полученному раствору, содержащему хлористый барій и перекись водорода, приливаютъ избытокъ баритовой воды. Тогда осаждается соединеніе перекиси барія съ водою  $BaO_2 + H_2O$ , въ видѣ блестящихъ чешуекъ, которыя легко отдаютъ воду. Такая перекись представляетъ бѣлый порошокъ, а получаемая накаливаніемъ, сѣрую твердую массу.

Въ разведенныхъ кислотахъ перекись растворяется, образуя перекись водорода. Крѣпкая сѣрная кислота выдѣляетъ изъ нея кислородъ, богатый озономъ. При сильномъ накалываніи (выше  $400^\circ$ ) перекись разлагается на кислородъ и окись барія.

**Хлористый барій**  $BaCl_2$  кристаллизуется изъ воднаго раствора съ 2-мя частицами воды большими ромбическими таблицами, которыя на воздухъ не измѣняются. Онъ легко растворяется въ водѣ и ядовитъ, какъ всѣ растворимыя баріевыя соли.

**Азотно-баріевая соль**  $Ba(NO_3)_2$  кристаллизуется въ видѣ блестящихъ правильныхъ октаэдровъ, которые растворяются въ 12 ч. холодной и въ 2 ч. горячей воды. Она употребляется для фейерверковъ для зеленыхъ огней.

**Сѣрно-баріевая соль**  $BaSO_4$  встрѣчается въ природѣ въ ромбическихъ призмахъ, въ видѣ *тяжелого шпата*, съ удѣльнымъ вѣсомъ 4,6. Искусственнымъ путемъ ее получаютъ, осаждавая растворимыя соли барія сѣрной кислотой, въ видѣ тонкаго бѣлаго, нерастворимаго

въ водѣ и кислотахъ. Такая осажденная сѣрнобаріевая соль, неизмѣняющаяся на воздухъ, употребляется вмѣсто свинцовыхъ бѣлилъ, какъ бѣлая краска, подъ названіемъ *постоянныхъ бѣлилъ* (blanc fixe).

**Угле-баріевая соль**  $BaCO_3$  встрѣчается въ видѣ блестящихъ ромбическихъ кристалловъ (витеритъ) и осаждается углещелочными солями изъ растворовъ баріевыхъ солей, въ видѣ мелкаго бѣлаго порошка. При бѣлокалильномъ жарѣ она плавится, отдавая угольный ангидридъ.

*Реакціи солей щелочно-земельныхъ металловъ.* Угольные и фосфорныя соли щелочно-земельныхъ металловъ нерастворимы въ водѣ; поэтому онѣ осаждаются изъ среднихъ растворовъ растворимыхъ солей, дѣйствіемъ щелочныхъ солей угольной и фосфорной кислотъ. Сѣрныя соли ихъ нерастворимы даже въ кислотахъ (только сѣрнокальциевая соль нѣсколько растворяется) и осаждаются, слѣдовательно, растворимыми сѣрными солями или сѣрной кислотой изъ кислыхъ растворовъ. Гидраты ихъ осаждаются ѣдкими щелочами только изъ крѣпкихъ растворовъ. Кремнефтористо-водородная кислота осаждастъ только баріевую соль, въ видѣ соединенія  $BaSiF_6$ . Внесенныя въ несвѣтящее пламя, летучія кальціевыя соединенія окрашиваютъ его въ красно-желтый цвѣтъ, летучія стронціевыя соединенія въ ярко-красный, а соли барія въ зеленый цвѣтъ.

Этимъ окрашиваніямъ соотвѣтствуютъ и спектры пламени. Спектръ кальція показываетъ нѣсколько желтыхъ и оранжевыхъ, а кромѣ ихъ, еще одну зеленую и фиолетовую линіи (сравни таблицу спектровъ). Спектръ барія состоитъ изъ нѣсколькихъ желтыхъ, оранжевыхъ и зеленыхъ линій, между которыми особенно выдается одна ярко-зеленая линія. Спектръ стронція, кромѣ нѣсколькихъ красныхъ линій, представляетъ еще двѣ характерныя линіи: одну оранжевую и одну синюю.

## 2. Металлы магнѣвой группы.

Be = 9,3   Mg = 24.   Zn = 65.   Cd = 111,6

Къ этой группѣ причисляютъ обыкновенно бериллій, магній, цинкъ и кадмій. Однако эти элементы не представляютъ полной аналогіи, какъ это и выражается въ періодической системѣ (ср. стр. 347). Болѣе всѣхъ разнится бериллій, который приближается къ алюминію, а магній сходенъ не только съ цинкомъ и кадміемъ, но и съ Ca, Sr и Ba. Сходство съ послѣдними проявляется въ его основности, а съ первыми преимущественно въ изоморфизмѣ соединений.

Бериллій и магній стоятъ къ кальцію, стронцію и барію приблизительно въ такомъ же отношеніи, какъ натрій и литій къ элементамъ группы калия. Щелочной характеръ щелочно-земельныхъ металловъ, ослабляющійся послѣдовательно отъ барія къ кальцію, еще болѣе вполне исчезаетъ у магнія и бериллія, обладающими наименьшими атомными вѣсами. Металлическіе магній и бериллій разлагаютъ воду только при кипяченіи. Окиси и гидраты ихъ нерастворимы въ водѣ и не имѣютъ щелочныхъ свойствъ, но вполне насыщаютъ кислоты; гидраты ихъ при слабomъ накаливании разлагаются на окиси и воду. Угольные соли ихъ весьма непостоянны, какъ и хлористыя соли, которыя при высушивании разлагаются частью на окиси и хлороводородную кислоту. Еще рѣзче различаются магній и бериллій отъ щелочноземельныхъ металловъ растворимостью сѣрныхъ солей.

Эти характерныя свойства магнія и бериллія вполне сохраняются при цинкѣ и кадмій. Эти два металла также только трудно разлагаютъ воду; гидраты ихъ нерастворимы въ водѣ, угольная и хлористыя соли ихъ легко разлагаются, а сѣрныя соли легко растворимы въ водѣ. Сходство проявляется также въ изоморфизмѣ, т. е. въ сходствѣ кристаллографическихъ формъ, многихъ ихъ соединений. Такъ напр. сѣрныя соли магнія и цинка кри-

сталлизируются съ  $7\text{H}_2\text{O}$  въ совершенно одинаковыхъ формахъ и образуютъ изоморфныя смѣси.

Различіе между магніемъ съ одной стороны и цинкомъ и кадміемъ съ другой, выражается главнымъ образомъ въ ихъ удѣльныхъ вѣсахъ. Между тѣмъ какъ бериллій и магній имѣютъ низкіе удѣльные вѣса (Be—2,1, Mg—1,75), цинкъ и кадмій принадлежатъ къ такъ называемымъ тяжелымъ металламъ (стр. 255), уд. вѣсъ цинка = 7,1, а кадмія = 8,6.

Различіемъ въ удѣльныхъ вѣсахъ опредѣляется и различіе по химическому содержанию. Легкіе металлы (щелочные и щелочно-земельные) образуютъ сѣрнистыя соединения, растворимыя въ водѣ и довольно непостоянныя, между тѣмъ какъ сѣрнистыя соединения тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ, а многіе также и въ кислотахъ; сѣроводородистыя соединения ихъ, подобно гидратамъ или не существуютъ, или весьма непостоянны. Въ этомъ отношеніи магній и бериллій содержатся какъ щелочные и щелочно-земельные металлы; цинкъ же и кадмій осаждаются изъ растворовъ солей ихъ сѣроводородомъ или сѣрнистыми щелочами, въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ. Далѣе, окиси легкіхъ металловъ весьма постоянны; они восстанавливаются углемъ въ такомъ только случаѣ, когда они легкоплавки, а т. окиси натрія и калия. Окиси же тяжелыхъ металловъ при накаливании съ углемъ легко восстанавливаются въ металлы. Соответственно этому, окись магнія и бериллія не измѣняется при накаливании съ углемъ, цинкъ же и кадмій легко восстанавливаются.

Магній.

Mg = 24.

Магній весьма распространенъ въ природѣ и почти всегда сопровождается кальціемъ. Чистая угольная соль его составляетъ минералъ *магнезитъ*. *Доломитъ*, образующій цѣлыя горныя хребты, есть изоморфная смѣсь угольныхъ

солей кальція и магнія. Почти всѣ силикаты въ большемъ или меньшемъ количествѣ содержатъ магній. Растворимыя соли магнія встрѣчаются почти во всѣхъ природныхъ водахъ.

Металлическій магній можетъ быть полученъ электролизомъ хлористаго магнія или дѣйствіемъ на эту соль металлическаго натрія. Технически онъ добывается накаливаніемъ двойной соли хлористаго магнія и хлористаго натрія съ металлическимъ натріемъ:



Плавъ выщелачиваютъ водою, а оставшійся магній очищаютъ перегонкою.

Магній представляетъ серебристо бѣлый металлъ съ сильнымъ блескомъ; удѣльный вѣсъ его 1,75. Онъ плавится при темно-красномъ жарѣ, закипаетъ при красноватильномъ жарѣ и перегоняется. Онъ ковокъ и тягучъ и можетъ быть вытянутъ, въ нагрѣтомъ состояніи, въ проволоку и ленты. При обыкновенной температурѣ онъ не окисляется на воздухѣ. Накаленный онъ горитъ на воздухѣ бѣлымъ, чрезвычайно яркимъ свѣтомъ, который обусловливается накаливаніемъ частичекъ образовавшейся нелетучей окиси магнія. Свѣтъ магнія весьма богатъ химическими дѣйствующими лучами и поэтому применяется для сниманія фотографическихъ изображеній. Въмѣсто чистаго магнія обыкновенно употребляютъ сплавъ магнія съ цинкомъ. Вода разлагается магниемъ только при кипяченіи и то весьма медленно. Разведенныя кислоты растворяютъ его весьма легко; ѣдкими щелочами онъ неизмѣняется.

Окись магнія  $\text{MgO}$  или магнезія образуется при горѣніи магнія и получается обыкновенно накаливаніемъ гидрата или угольной соли магнія (*Magnesia usta*). Это есть бѣлый аморфный, весьма объемистый порошокъ, употребляемый въ медицинѣ. Не сильно проваленная окись соединяется съ водою съ слабымъ выдѣленіемъ тепла и образуетъ гидратъ.

Гидратъ магнія  $\text{Mg(OH)}_2$  осаждается ѣдкими щелочами изъ растворимыхъ солей магнія въ видѣ студенистаго

осадка, который при высушиваніи (при  $100^\circ$ ) превращается въ бѣлый аморфный порошокъ. Онъ почти не растворимъ въ водѣ и ѣдкихъ щелочахъ, однако окрашиваетъ красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ; въ растворѣ нашатыря онъ легко растворяется. На воздухѣ притягиваетъ угольный ангидридъ; при слабомъ накаливаніи разлагается на окись и воду.

Хлористый магній  $\text{MgCl}_2$  заключается въ морской водѣ и въ многихъ минеральныхъ водахъ. Его получаютъ, растворяя угольную соль или окись магнія въ соляной кислотѣ. Онъ кристаллизуется съ  $6\text{H}_2\text{O}$ , подобно хлористому кальцію, съ которымъ онъ изоморфенъ; на воздухѣ разсыпается. Нагрѣваніемъ гидрата нельзя получить хлористый магній въ сухомъ состояніи, такъ какъ онъ при этомъ разлагается на окись магнія и хлороводородъ:



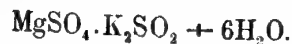
Подобнымъ образомъ содержатся хлористыя соединения бериллія, цинка и нѣкоторыхъ другихъ металловъ. Для полученія безводнаго хлористаго магнія, къ раствору его прибавляютъ хлористый аммоній. Тогда образуется двойная соль хлористаго магнія и хлористаго аммонія:  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , которая при нагрѣваніи сначала отдаетъ кристаллизационную воду; около  $460^\circ$  отдѣляется хлористый аммоній и остается безводный хлористый магній, который употребляется для полученія металлическаго магнія. Хлористый магній плавится и улетучивается при красномъ каленіи; на воздухѣ онъ расплывается.

Подобныя двойныя соли, какъ съ нашатыремъ, хлористый магній образуетъ также съ хлористымъ калиемъ и кальціемъ. *Калиевая соль*  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  встрѣчается значительными залежами въ Стасфуртѣ, въ видѣ минерала *карналита*.

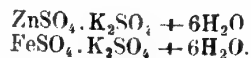
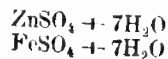
Сѣрномагнѣевая соль  $\text{MgSO}_4$ , такъ называемая *горькая* или *английская соль*, встрѣчается въ морской водѣ и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ. Въ болѣе или менѣе водномъ состояніи, въ видѣ минерала *кизерита*, она образуетъ значительныя залежи въ Перу и въ Стасфуртѣ.

Она кристаллизуется изъ воды, съ 7 частицами воды, четырехсторонними ромбическими призмами и легко растворяется въ водѣ (въ 2 ч. воды при 0°). Она имѣетъ горько-соленый вкусъ и употребляется какъ слабительное. Изъ раствора, нагрѣтаго до 70°, выдѣляются кристаллы съ 6H<sub>2</sub>O; а при 0° кристаллизуется гидратъ MgSO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O. При нагрѣваніи до 150° эти гидраты отдаютъ кристаллизационную воду, за исключеніемъ одной частицы воды, которая выдѣляется только выше 200°. Одна частица воды поэтому болѣе крѣпко связана съ сѣрно-магніевой солью въ соединеніи MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O; такая вода называется *конституціонною водою*.

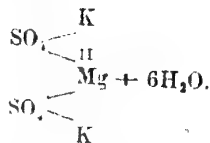
Сѣрноматіевая соль способна образовать съ сѣрными солями калия и аммоніа двойныя соли, которыя кристаллизуются съ 6H<sub>2</sub>O въ однонаклонноздрическихъ призмахъ:



Совершенно какъ сѣрноматіевая соль содержится и сѣрная соли цинка и нѣкоторыхъ другихъ металловъ, к. т. закиси желѣза, кобальта и никкеля. Сѣрные соли ихъ кристаллизуются съ 7H<sub>2</sub>O; онѣ изоморфны и крѣпко удерживаютъ одну частицу воды. Съ сѣрно-каліевою и сѣрно-аммоніевою солями онѣ также образуютъ двойныя соли, которыя кристаллизуются съ 6H<sub>2</sub>O и изоморфны:



Составъ этихъ двойныхъ солей можетъ быть объясненъ подобнымъ строеніемъ, какъ напр. строеніе двойной сѣрной соли калия и натрія, и другихъ солей многоосновныхъ кислотъ. Можно принять, что въ данныхъ случаяхъ двуатомный металлъ связываетъ двѣ частицы сѣрной кислоты.



**Соли фосфорной кислоты.** Средняя соль Mg<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, conducts часто среднюю фосфорно-каліевую соль въ костяхъ и въ золахъ растений. Вторичная соль MgHPO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O осаждается изъ растворовъ солей магнія дѣйствіемъ

фосфорно-натріевой соли (Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>), въ видѣ аморфнаго, трудно растворимаго въ водѣ, осадка. Въ присутствіи амміачныхъ солей выдѣляется вполне нерастворимая двойная соль Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Эта соль встрѣчается въ гуано, образуется при гніеніи мочи и выдѣляется иногда въ мочевомъ пузырьѣ въ видѣ мочевыхъ камней.

Соли мышьяковой кислоты вполне сходны съ фосфорными солями. Двойная аммоніево-магніевая соль Mg(NH<sub>4</sub>)AsO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O нерастворима въ водѣ.

Угле-магніевая соль MgCO<sub>3</sub> встрѣчается въ природѣ въ ромбоэдрахъ, въ видѣ *магнезита* или *магнезитаго шпата*. Въ соединеніи съ углекальціевою солью она образуетъ *доломитъ*, который въ чистомъ состояніи имѣетъ формулу CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>, но обыкновенно содержитъ избытокъ углекальціевой соли. Если къ водному раствору магніевой соли прибавить угленатріевой или калиевой соли, то часть угольнаго ангидрида освобождается и выдѣляется бѣлый осадокъ, состоящій изъ углематіевой соли и гидрата магнія въ перемѣнныхъ отношеніяхъ. Высушенныхъ при 100° осадокъ, обыкновенно имѣетъ составъ 3MgCO<sub>3</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O и представляетъ бѣлый весьма объемистый порошокъ, называемый въ практикѣ *бѣлой магнезіею* (Magnesia alba). Если бѣлую магнезію размѣшать въ водѣ и пропускать угольный ангидридъ, то она растворяется и при стояніи выдѣляются кристаллы средней соли MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, которая при кипяченіи съ водою разлагается и снова даетъ основную соль; самородный магнезитъ не претерпѣваетъ такого разложенія

Съ кремневымъ ангидридомъ магнезія образуетъ многіе силикаты, к. т. *оливинъ* (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) *серпентинъ*, *талькъ*, *асбестъ* или *горный ленъ*, *морская пѣнка*. Еще разнообразіе смѣшанные силикаты магнія и кальція.

**Реакціи солей магнія.** Дѣйствіе щелочи и амміакъ осаждаютъ изъ солей водную окись магнія. Угщелочныя соли (но не углеаммоніевая соль) осаждаютъ основную угле-магніевую соль. Осадки эти нерастворимы въ водѣ,

но растворяются въ растворахъ амміачныхъ солей. Поэтому въ присутствіи амміачныхъ солей, ни ѣдкія ни угольные щелочи не производятъ осадковъ. Фосфорно-натріевая же соль осаждаетъ въ присутствіи амміачныхъ солей нерастворимую фосфорно-магніево-аммоніевую соль  $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ .

### Б е р и л л і й.

Be = 9,3.

Бериллій занимаетъ между металлами второй группы такое же положеніе, какъ литій между металлами первой группы; въ обоихъ металлахъ, обладающихъ низкими атомными вѣсомъ, характерныя свойства группы значительно ослаблены, или же не успѣли еще установиться. Какъ литій по многимъ свойствамъ сходенъ съ магниемъ, точно также бериллій приближается къ алюминію. Подобно алюминію, бериллій почти не измѣняется отъ дѣйствія азотной кислоты, но растворяется легко съ выдѣленіемъ водорода при кипяченіи съ ѣдкими кали и натромъ. Окись бериллія, подобно окиси алюминія, растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ и сопровождается почти всегда послѣднею въ самородныхъ ея соединеніяхъ. Однако по совокупности свойствъ, преимущественно солей, бериллій гораздо ближе стоитъ къ магнию, чѣмъ къ алюминію.

Бериллій мало распространенъ въ природѣ; главный минералъ его бериллъ, силикатъ бериллія и алюминія, имѣетъ составъ  $Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$ . Изумрудъ и смарагъ имѣютъ тотъ же самый составъ, но окрашены незначительной примѣсью окиси хрома въ зеленый цвѣтъ.

Металлическій бериллій, получаемый дѣйствіемъ натрія на хлористый бериллій, представляетъ сѣрый хрупкій металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,6. При обыкновенной температурѣ онъ не окисляется на воздухѣ. Будучи накаленъ, онъ загорается и горитъ ярко бѣлымъ свѣтомъ (подобно магнию). Воду онъ не разлагаетъ даже при кипяченіи. Въ разведенныхъ соляной и сѣрной кислотахъ и въ ѣдкихъ щелочахъ легко растворяется.

Хлористый бериллій  $BeCl_2$  получается, подобно хлористому алюминію, накаливаніемъ смѣси окиси бериллія и угля въ струѣ хлора. Онъ легко возгоняется блестящими иглами, расплывающимися на воздухѣ. Изъ воднаго раствора онъ кристаллизуется съ  $4H_2O$ ; при высушиваніи гидратъ содержитъ какъ хлористый магній.

Соли бериллія имѣютъ сладковатый вкусъ, вслѣдствіе чего бериллій названъ также глициемъ. Амміакъ осаждаетъ изъ растворовъ солей водную окись  $Be(OH)_2$ , въ видѣ бѣлаго студенистаго осад-

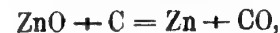
ка, растворимаго въ ѣдкомъ кали и натрѣ; при кипяченіи щелочнаго раствора снова выдѣляется водная окись. При накаливаніи она разлагается на воду и окись бериллія  $BeO$ , представляющую бѣлый аморфный порошокъ; удѣльный вѣсъ ея 3,08.

Сѣрная соль  $BeSO_4$  кристаллизуется изъ воды съ 4 и 7 частями воды, изъ которыхъ одна частица весьма крѣпко удерживается солью. Изъ раствора смѣси сѣрныхъ солей магнія и бериллія кристаллизуется изоморфная смѣсь обоихъ солей. Двойная соль  $BeSO_4 \cdot K_2SO_4 + 8H_2O$  (подобно алюминіевымъ квасцамъ) довольно трудно растворима въ водѣ.

### Ц и н к ъ.

Zn = 65.

Самородныя соединенія тяжелыхъ металловъ, обладающихъ значительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ и часто металлическимъ блескомъ, встрѣчаются обыкновенно вкрапленными въ горныя породы въ видѣ жилъ, и называются рудами. Главнѣйшія руды цинка суть *галмей*—угольная соль ( $ZnCO_3$ ), перемѣшанная съ кремневой солью—и *цинковая обманка*, состоящая изъ сѣрнистаго цинка. Главныя мѣсторожденія этихъ рудъ находятся въ Силезіи, Англіи, Бельгій и Польшѣ. Для добыванія металлическаго цинка, цинковыя руды (обыкновенный галмей) превращаютъ накаливаніемъ на воздухѣ въ окись цинка, которую смѣшиваютъ съ углемъ и накалываютъ въ глиняныхъ цилиндрическихъ ретортахъ. Тогда окись цинка, восстанавливается въ металлическій цинкъ:



который вслѣдствіе летучести перегоняется. Вмѣстѣ съ расплавленнымъ металлическимъ цинкомъ въ приемникахъ оглагается также часть цинка въ видѣ мелкаго сѣраго порошка, смѣшаннаго съ окисью цинка. Этотъ порошокъ, называемый *цинковой пылью*, употребляется въ лабораторіяхъ какъ сильное раскисляющее средство.

Металлическій цинкъ имѣетъ синевато-бѣлый цвѣтъ

и крупно-кристаллическій изломъ; удѣльный вѣсъ его 7—7,2. При обыкновенной температурѣ онъ весьма хрупокъ, но при 100—155° становится тягучимъ и можетъ быть вытягиваемъ въ тонкіе листы и въ проволоку. При 200° онъ снова дѣлается хрупкимъ и тогда можетъ быть истолченъ въ порошокъ. Цинкъ плавится при 412° и перегоняется около 1000°.

На влажномъ воздухѣ цинкъ покрывается тонкимъ слоемъ основной угольной соли. Будучи накалиеъ на воздухѣ, онъ стареетъ синеватымъ яркимъ свѣтомъ въ окись цинка. Сплошной сплавленный цинкъ разлагаетъ воду только при красномъ каленіи, цинковая же пыль дѣйствуетъ уже при средней температурѣ. Въ разведенныхъ кислотахъ цинкъ легко растворяется; ѣдкія щелочи, а также амміакъ растворяютъ его при кипяченіи (съ выдѣленіемъ водорода).

Мало измѣняясь на воздухѣ, цинкъ имѣетъ обширное техническое примѣненіе, въ видѣ жести, для отливки разныхъ предметовъ (статуй и архитектурныхъ украшеній) и для *гальванизации* желѣза. Онъ входитъ въ составъ нѣкоторыхъ сплавовъ, к. т. латуни и аргентана.

Гидратъ цинка  $Zn(OH)_2$  осаждается изъ водныхъ растворовъ цинковыхъ солей ѣдкими щелочами, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, который легко растворяется въ избыткѣ ѣдкого кали и натра, а также амміака. При накаливаніи гидратъ распадается на воду и окись цинка.

Окись цинка  $ZnO$  обыкновенно добывается накаливаніемъ осажденной основной угольной соли и употребляется какъ весьма прочная бѣлая краска—*цинковая бѣлла*. Окись, получаемая сжиганіемъ цинка, представляетъ бѣлую объемистую, почковатую массу (*flores zinki* или *lana philosophica*). При накаливаніи окись цинка окрашивается въ желтый цвѣтъ, исчезающій при охлажденіи.

Въ самородномъ состояніи окись цинка образуетъ *красную цинковую руду*, окрашенную посторонними примѣсями.

Хлористый цинкъ  $ZnCl_2$ , безводный, получается накаливаніемъ цинка въ струѣ хлора, выпариваніемъ раство-

ра цинка въ соляной кислотѣ, или же перегонкою ~~смѣси~~ сѣрно-цинковой соли съ хлористымъ кальціемъ. Это есть бѣлая расплывающаяся на воздухѣ масса, которая при накаливаніи плавится и перегоняется безъ измѣненія. Чистый водный растворъ хлористаго цинка при выпариваніи частью разлагается на окись цинка и хлороводородъ. Если смѣшать окись цинка съ крѣпкимъ растворомъ хлористаго цинка, то получается пластическая масса, которая въ скоромъ времени затвердѣваетъ. Подобнымъ образомъ содержится также смѣсь  $MgO$  съ  $MgCl_2$ ; въ обоихъ случаяхъ образуются хлорокисныя соединения к. т.  $Zn \begin{pmatrix} Cl \\ OH \end{pmatrix}$ . Амміакъ прямо поглощается безводнымъ хлористымъ цинкомъ, образуя съ нимъ весьма постоянное соединеніе  $ZnCl_2 \cdot NH_3$ .

Сѣрно-цинковая соль  $ZnSO_4$  или *цинковый купоросъ*, готовится въ технику или обжиганіемъ цинковой обманки  $ZnS$ , или раствореніемъ цинка въ сѣрной кислотѣ. Соль эта кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ  $7H_2O$  и изоморфна съ сѣрно-магніевой солью. Съ сѣрнокислотными солями она образуетъ двойныя соли, содержащія  $6H_2O$  (срав. стр. 328).

Угле-цинковая соль  $ZnCO_3$  въ самородномъ состояніи образуетъ *цинковый шпатъ* или *благородный гальмей*. Если къ раствору цинковой соли прибавить угленатріевой соли, то получается бѣлый осадокъ *основной угольной соли*, представляющій перемѣнный составъ.

Сѣрнистый цинкъ  $ZnS$  встрѣчается въ видѣ минерала *цинковой обманки*, окрашенной обыкновенно окисью желѣза или другими примѣсями въ бурый цвѣтъ. Въ видѣ бѣлаго осадка онъ получается дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія на средніе растворы цинковыхъ солей. Онъ нерастворимъ въ водѣ, но легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, за исключеніемъ уксусной кислоты. Изъ уксуснаго раствора сѣрководородъ поэтому осаждаетъ сѣрнистый цинкъ. Эти реакціи обыкновенно служатъ для охарактеризованія и отдѣленія цинка отъ другихъ металловъ.

Кремневая соль  $\text{Zn, SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  образует кремнецинковую руду, весьма часто сопровождающую гальмеей.

### К а д м и й.

$\text{Cd} = 111,6$

Кадмий почти всегда сопровождает цинкъ въ его рудахъ; въ силезскомъ гальмеей онъ заключается до 5 процентовъ, — въ немъ онъ былъ открытъ въ 1819 году. Будучи болѣе летучимъ чѣмъ цинкъ, онъ при добываніи цинка перегоняется раньше послѣдняго и легко можетъ быть отдѣленъ изъ первыхъ порцій перегона.

Кадмий есть бѣлый, весьма тягучій и мягкій металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 8,6. Онъ плавится при  $315^\circ$  и кипитъ при  $860^\circ$ . На воздухѣ онъ мало измѣняется; будучи накаливаемъ онъ сгараетъ, выдѣляя бурый дымъ окиси кадмія. Въ разведенныхъ соляной и сѣрной кислотахъ онъ растворяется только медленно, но легко въ азотной кислотѣ. Цинкъ вытѣсняетъ его изъ растворовъ солей въ металлическомъ состояніи.

Плотность паровъ кадмія, опредѣленная Девилемъ въ фарфоровыхъ баллонахъ, оказалось равною 3,9 (воздухъ = 1) или 56 (водородъ = 1). Поэтому, его молекулярный вѣсъ будетъ  $56 \times 2 = 112$ , а такъ какъ атомный вѣсъ кадмія (на основаніи теплоемкости и плотности паровъ летучихъ соединений) равенъ 112, то это значитъ, что *частица кадмія въ газообразномъ состояніи состоитъ изъ одного атома*. Мы видѣли, что частицы другихъ элементовъ въ газообразномъ состояніи состоятъ изъ двухъ или нѣсколькихъ атомовъ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ ). Кадмій поэтому представляетъ исключеніе изъ этого правила. Подобно кадмію содержится и ртуть, и, вѣроятно, другіе двуатомные элементы, к. т. цинкъ и магній. Это обстоятельство можетъ быть уподоблено содержанію углеводородныхъ группъ; между тѣмъ какъ двуатомныя группы, напр. этиленъ  $\text{C}_2\text{H}_4$  или ацетиленъ  $\text{C}_2\text{H}_2$  могутъ существовать въ свободномъ состояніи, одно-и вообще нечетно-атомныя группы (к. т.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ) при выдѣленіи въ свободномъ состояніи удаиваются.

Изъ соединений кадмія мы упомянемъ слѣдующія:

Гидратъ кадмія  $\text{Cd(OH)}_2$ , осаждается изъ растворовъ солей кадмія ѣдкими щелочами, въ видѣ бѣлаго порошка, нерастворимаго въ ѣдкомъ кали и натрѣ, но легко въ аммиакѣ.

Окись кадмія  $\text{CdO}$ , получаемая накаливаніемъ азотно-кадміевой соли, образуетъ темнобурый порошокъ, состоящій изъ микроскопическихъ октаэдровъ.

Хлористый кадмій  $\text{CdCl}_2$ , кристаллизуется изъ воды съ  $2\text{H}_2\text{O}$ , и можетъ быть высушенъ безъ разложенія. Безводная соль плавится и возгоняется.

Иодистый кадмій  $\text{CdI}_2$ , приготовляемый прямымъ дѣйствіемъ іода на металлическій кадмій въ присутствіи воды, кристаллизуется большими блестящими таблицами и употребляется въ фотографіи.

Сѣрно-кадміевая соль  $\text{CdSO}_4$  кристаллизуется, не какъ магнезій и цинковая соли съ  $7\text{H}_2\text{O}$ , но только съ 3 частями воды; кристаллы этой соли вывѣтриваются на воздухѣ. Двойныя же соли ея съ сѣрнощелочными солями (напр.  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) вполне сходны и изоморфны съ двойными сѣрными солями магнія и цинка (ср. стр. 328).

Сѣрнистый кадмій  $\text{CdS}$  встрѣчается въ природѣ, хотя весьма ѣдко, въ видѣ минерала *трикопита*. Онъ осаждается изъ растворовъ солей кадмія сѣрководородомъ, въ видѣ желтаго порошка, не растворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. Онъ употребляется какъ желтая краска.

Сплавы кадмія съ другими металлами имѣютъ обыкновенно весьма низкую температуру плавленія. Амадегма кадмія, свѣжеприготовленная, весьма мягка и пластична и въ скоромъ времени затвердѣваетъ; она употребляется для пломбированія зубовъ.

Химическая энергія кадмія слабѣе энергіи цинка; это проявляется между прочимъ въ способности цинка вытѣснять кадмій изъ его солей; мы видѣли, что у элементовъ группы калия и кальция, наоборотъ, энергія увеличивается съ повышеніемъ атомнаго вѣса: цезій энергичнѣе рубидія, а барій энергичнѣе стронція. Подобно цинку и кадмію, по видимому, содержатся всѣ группы, обнимающія элементы, принадлежащіе къ нечетнымъ рядамъ и составляющіе это-

рыя подгруппы семи естественныхъ группъ (срав. периодическую систему элементовъ); мѣдь вытѣсняетъ серебро, фосфоръ энергичнѣе мышьяка и сурьмы, сѣра энергичнѣе селена и теллура, хлоръ и бромъ вытѣсняютъ іодъ.

Къ группѣ цинка и кадмія, по величинѣ атомнаго вѣса, принадлежитъ также и ртуть. Занимая одинаковое положеніе въ трехъ большихъ періодахъ периодической системы (ср. стр. 244), эти три тяжелыхъ металла проявляютъ нѣкоторыя сходства, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ ихъ. Въ физическомъ отношеніи они отличаются отъ другихъ тяжелыхъ металловъ легкоплавкостью и летучестью, которыя, какъ и удѣльные вѣса ихъ, съ повышеніемъ атомнаго вѣса постепенно возрастаютъ (подобно тому какъ при металлахъ группы калия ср. стр. 278):

	Zn	Cd	Hg
Атомные вѣса	65	111,6	200
Удѣльные вѣса	7,1	8,6	13,6
Точки плавленія	412°	315°	—40°
Точки кипѣнія	1000°	860°	360°

Подобно цинку и кадмію, ртуть образуетъ соединенія типа  $HgX_2$ , въ которыхъ она является элементомъ двуатомнымъ. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній сходны съ соединеніями цинка и кадмія. Такъ сѣрно-ртутная соль  $HgSO_4$  съ сѣрно-щелочными солями образуетъ двойныя соли, кристаллизующіяся съ  $6H_2O$  и изоморфныя съ соответствующими двойными солями металловъ магниевой группы (ср стр. 328). Однако это сходство ограничивается весьма немногими соединеніями. Мы видѣли, что въ каждой группѣ съ повышеніемъ атомнаго вѣса, групповыя свойства претерпѣваютъ постепенныя измѣненія; эти

измѣненія тѣмъ замѣтнѣе выступаютъ при ртути, такъ какъ промежуточный элементъ (принадлежащій къ пятому періоду (ср. стр. 244) не извѣстенъ. Особенно рѣзко ртуть отличается отъ цинка и кадмія своей способностью образовывать, кромѣ окисныхъ соединеній  $HgX_2$ , еще

закисныхъ соединенія типа  $HgX$ , въ которыхъ она является одно-атомною. Мы встрѣчаемся здѣсь съ часто наблюдаемымъ явленіемъ, что одинъ и тотъ же металлъ (подобно почти всѣмъ металлоидамъ) способенъ образовывать соединенія по нѣсколькимъ типамъ, которыя часто болѣе различаются между собою, чѣмъ соединенія различныхъ металловъ одинаковаго типа. Такъ окисныя соединенія ртути  $HgX_2$  сходны съ соединеніями цинка и кадмія, составленнымъ по тому же типу, между тѣмъ какъ заки-

сныя соединенія ртути  $HgX$  проявляютъ большое сходство съ одинаково составленными съ нимъ закисными соединеніями мѣди ( $CuX$ ) и съ соединеніями серебра ( $AgX$ ). Оказывается, что сходство соединеній определяется не только природою даннаго металла, но часто даже въ высшей степени формою или типомъ, по которымъ они составлены (ср. также мѣдь и серебро).

## Р т у т ь.

$Hg = 200$ .

Ртуть, извѣстная уже въ древности (*Hydragyrum*) встрѣчается, хотя довольно рѣдко, въ самородномъ металлическомъ состояніи, вкрапленной мелкими капельками въ горныя породы. Нанчаще же она встрѣчается въ видѣ сѣристой ртути, называемой *киноварью*. Важнѣйшія ея мѣста рожденія находятся въ Испаніи (близъ Алмадена), въ Иллиріи (близъ Идрин), въ Америкѣ (Мексико, Перу), въ Китаѣ и Японіи.

Металлургия ртути весьма несложна. Сѣрнистую ртуть обжигаютъ въ пламенной печи; при чемъ сѣра окисляется въ сѣрнистый ангидридъ, а пары ртути стущаются въ каменныхъ камерахъ, служащихъ приемниками ( $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$ ). Или же, сѣрнистую ртуть, смѣшанную съ известью или съ желѣзомъ, перегоняютъ въ желѣзныхъ ретортахъ. Продажная ртуть содержитъ обыкновенно небольшое количество другихъ растворенныхъ въ ртути металловъ. Такая нечистая ртуть пристаётъ къ дереву и стеклу и оставляетъ при передвиженіи слѣды. Для очищенія, ее вливаютъ тонкой струей въ высоній слой сѣрной или слабой азотной кислоты (или раствора хлорнаго желѣза), которыми посторонніе металлы (олово, свинецъ) легче растворяются, чѣмъ ртуть. Лучше же, для полученія вполне чистой ртути, подвергать продажную ртуть вторичной перегонкѣ.

Ртуть есть единственный жидкій, при обыкновенной температурѣ, металлъ. Удѣльный вѣсъ ея при  $0^\circ = 13,59$ . Она затвердѣваетъ при  $-40^\circ$ , кристаллизуясь правильными октаэдрами; испаряется слегка уже при средней температурѣ и кипитъ при  $360^\circ$ . Пары ея дѣйствуютъ весьма вредно. Плотность паровъ ртути равняется 100 ( $\text{H} = 1$ ) или 6,9 (воздухъ = 1); слѣдовательно, молекулярный вѣсъ парообразной ртути 200, а такъ какъ атомный вѣсъ ртути = 200, то это значитъ, что парообразныя молекулы ртути состоятъ, подобно какъ при кадмѣ (стр. 334), изъ одного атома.

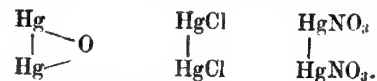
При обыкновенной температурѣ ртуть не измѣняется на воздухѣ; будучи нагрѣта до температуры кипѣнія она медленно окисляется въ красную окись ртути. Соляной и холодной сѣрной кислотами ртуть не измѣняется; въ горячей сѣрной кислотѣ она растворяется съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида. Въ азотной кислотѣ, даже разведенной, легко растворяется. Съ галогенами и съ сѣрою она соединяется уже при обыкновенной температурѣ.

**Амальгамы.** Ртуть растворяетъ почти всѣ металлы (в. т. золото, серебро, свинецъ, цинкъ, олово), образуя съ ними сплавы, которые называются амальгамами. Съ щелочными металлами, калиемъ и натріемъ, ртуть реагируетъ при слабомъ нагрѣваніи весьма энергично. Заклю-

чая болѣе 3% калия или натрія, эти сплавы тверды и кристаллически, при меньшемъ же содержаніи они полужидки. Амальгама олова употребляется для изготовленія зеркалъ. Кадміевая амальгама скоро затвердѣваетъ и употребляется для пломбированія зубовъ.

Ртуть образуетъ два ряда соединений: соединения *закиси* и соединения *окиси*. Первые составлены по типу  $\text{HgCl}$ ; въ нихъ ртуть является одноатомною. Эти закисныя соединения ртути весьма сходны съ соединениями серебра ( $\text{AgX}$ ) и закиси мѣди ( $\text{CuX}$ ); такъ напр. галогидныя соли ихъ нерастворимы и разлагаются свѣтомъ.

Составъ закисныхъ соединений ртути иногда выражаютъ удвоенными формулами, принимая что ртуть въ нихъ (какъ и въ окисныхъ соединеніяхъ) двуатомна, и что два атома, связываясь между собою, образуютъ двуатомную группу—какъ видно изъ слѣдующихъ формулъ:



Экспериментальнаго рѣшенія этого вопроса еще не имѣется (срав. оксихлористую ртуть).

Въ окисныхъ соединеніяхъ, составленныхъ по типу  $\text{HgX}_2$ , ртуть двуатомна и представляетъ сходство съ цинкомъ и кадміемъ. Такъ напр. сѣрно-ртутная соль образуетъ съ сѣрно-щелочными солями двойныя соли, кристаллизующіяся съ  $6\text{H}_2\text{O}$  и изоморфныя съ двойными сѣрными солями металловъ магніевой группы. Окисныя соединенія ртути образуются всегда въ тѣхъ случаяхъ, когда соединяющееся со ртутью тѣло находится въ избыткѣ; закисныя же соединенія, на оборотъ, получаютъ при избыткѣ ртути. Поэтому соединенія окиси въ прикосновеніи съ ртутью обыкновенно переходятъ въ соединенія закиси:

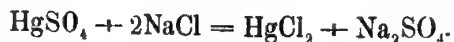


Закисныя соединенія ртути дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ окисляются въ окисныя: а окисныя отъ дѣйствія

возстановляющихъ веществъ переходятъ въ закисныя соединенія.

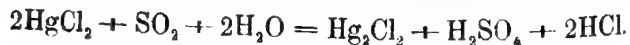
### ОКИСНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ РТУТИ.

Двухлористая ртуть  $\text{HgCl}_2$  или сулема образуется при раствореніи окиси ртути въ соляной кислотѣ или металлической ртути въ царской водкѣ. Въ технику она добывается возгонкою смѣси сѣрно-ртутной соли съ поваренной солью:



Она кристаллизуется изъ воды длинными ромбическими призмами и растворяется въ 15 частяхъ воды, при обыкновенной температурѣ, а въ 3 частяхъ при  $100^\circ$ ; въ спиртѣ она еще легче растворима. Удѣльный вѣсъ ея 5,4. Она плавится при  $260-270^\circ$  и кипитъ около  $300^\circ$ . Плотность пара ея = 135,5 ( $\text{H} = 1$ ), соответственно частичной формулѣ  $\text{HgCl}_2 = 271$ .

Дѣйствіемъ возстановляющихъ веществъ (к. т. сѣрнистой кислоты, двухлористаго олова) двухлористая ртуть превращается въ нерастворимое однохлористое соединеніе.



Хлористое олово возстановляетъ  $\text{HgCl}_2$ , сначала въ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , а затѣмъ въ металлическую ртуть.

Двухлористая ртуть весьма склонна образовывать съ хлористыми металлами двойныя соли, к. т.  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Если въ раствору сулемы прибавить аміака, то выдѣляется тяжелый бѣлый осадокъ, состава  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , называемый *бѣлымъ преципитатомъ*. Его разсматриваютъ какъ производное нашатыря, въ которомъ 2 пая водорода замѣщены ртутью и называютъ его *хлористымъ меркур аммоніемъ*. Съ нашатыремъ это тѣло образуетъ соединеніе  $\text{NH}_2\text{HgCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , которому придаютъ формулу строенія  $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2\text{Cl} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{smallmatrix}$ . Подобныхъ аммоніевыхъ производныхъ ртути существуетъ довольно много.

Двуіодистая ртуть  $\text{HgI}_2$  образуется прямымъ соединеніемъ ртути съ іодомъ, и получается смѣшеніемъ растворовъ  $\text{KI}$  и  $\text{HgCl}_2$ ; тогда она выдѣляется въ видѣ желтаго осадка, нерастворимаго въ водѣ, который въ весьма скоромъ времени краснѣетъ. Она легко растворяется въ растворахъ  $\text{KI}$  и  $\text{HgCl}_2$ . Изъ спирта она кристаллизуется ярко-красными октаэдрами квадратной системы. При нагрѣваніи до  $150^\circ$  она мгновенно дѣлается желтою, плавится и возгоняется желтыми блестящими иглами ромбической системы. Если къ этимъ игламъ прикоснуться твердымъ тѣломъ, то желтые кристаллы (выдѣлая тепло) мгновенно превращаются въ ярко-красные, состоящіе изъ агрегата мелкихъ квадратныхъ октаэдровъ. Двуіодистая ртуть поэтому диморфна и является въ двухъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ.

Окись ртути  $\text{HgO}$  образуется при продолжительномъ накалываніи металлической ртути до температуры кипѣнія, или прокалываніемъ азотно-ртутной соли. Тогда она представляетъ красный кристаллическій порошокъ, удѣльного вѣса = 11,2. Приливая къ раствору  $\text{HgCl}_2$  раствора бѣлаго натра мы получаемъ окись ртути въ видѣ желтаго аморфнаго порошка. Оба видоизмѣненія при слабомъ нагрѣваніи чернѣютъ, а при остываніи принимаютъ желто-красный цвѣтъ. Около  $400^\circ$  окись ртути распадается на ртуть и кислородъ.

Окись ртути непосредственно соединяется съ амміакомъ, образуя соединеніе  $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3$ , которое при нагрѣваніи сильно взрываетъ.

Азотно-ртутная соль  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , трудно получается въ чистомъ состояніи, такъ какъ она весьма склонна образовывать основныя соли. Растворъ ея получаютъ, растворяя ртуть или окись ртути въ избыткѣ азотной кислоты. При разбавленіи этого раствора водою выдѣляется основная соль  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO}$ , которая при кипяченіи съ водою превращается въ чистую окись ртути.

Сѣрно-ртутная соль  $\text{HgSO}_4$  получается при нагрѣваніи ртути или окиси ртути съ крѣпкой сѣрной кислотой, въ

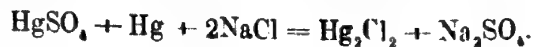
видѣ нерастворимой бѣлой кристаллической массы, которая при нагреваніи желтѣетъ. Съ небольшимъ количествомъ воды она даетъ гидратъ  $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , который избыткомъ воды разлагается на сѣрную кислоту и на желтый нерастворимый порошокъ основной соли  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ .

Съ сѣрно-щелочными солями сѣрно-ртутная соль образуетъ двойныя соли, в. т.  $\text{HgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , изоморфныя съ двойными солями металловъ магнезійной группы.

Сѣрнистая ртуть  $\text{HgS}$  въ самородномъ состояніи образуетъ *киноварь*, имѣющую ярко-красный цвѣтъ. Она получается при растираніи ртути съ сѣрнымъ цвѣтомъ и водою, и при дѣйствіи сѣроводорода на растворъ солей окиси ртути, въ видѣ чернаго аморфнаго осадка. Если высушенный осадокъ накалить безъ доступа воздуха, то возгоняется темно-красная масса, волокнисто-кристаллическаго сложенія, весьма похожая на самородную киноварь. Подобное превращеніе черной сѣрнистой ртути въ красное видоизмѣненіе происходитъ также при слабomъ нагреваніи ея съ растворомъ сѣрнистаго калия или аммонія. Получаемая этимъ способомъ красная сѣрнистая ртуть, называется *искусственной киноварью* и употребляется для живописи.

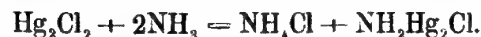
#### Закисныя соединения ртути.

Одно-хлористая ртуть или каломель  $\text{HgCl}$  или  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (называемая также полухлористомъ) выдѣляется въ видѣ бѣлаго, аморфнаго осадка, если къ раствору соли закиси ртути прибавить соляной кислоты или растворимаго хлористаго металла. Она получается обыкновенно черезъ сухую возгонку смѣси  $\text{HgCl}_2$  съ металлическою ртутью, или же берутъ смѣсь сѣрно-ртутной соли, ртути и поваренной соли:



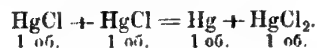
Возгоняется волокнисто-кристаллическая масса, съ удѣльнымъ вѣсомъ 7,2.

Однохлористая ртуть нерастворима въ водѣ и въ разведенныхъ кислотахъ; на свѣтѣ она слегка разлагается съ выдѣленіемъ ртути. При накаливаніи возгоняется, но не плавится. Дѣйствіемъ крѣпкихъ кислотъ она разлагается на ртуть и соли окиси ртути. Если облить каломель амміакомъ, то она чернѣетъ и реагируетъ по уравненію:



Соединеніе  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ , чернаго цвѣта, разсматриваютъ какъ нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , въ которомъ 2Н замѣщены двумя атомами закисной ртути.

Плотность паровъ однохлористой ртути найдена = 118 ( $\text{H} = 1$ ); слѣдовательно, молекулярный вѣсъ ея будетъ 236 соответственно формулѣ  $\text{HgCl}$  (235,4). Однако, весьма вѣроятно, что пары однохлористой ртути состоятъ изъ смѣси паровъ ртути и двуххлористой ртути. Такая смѣсь очевидно будетъ имѣть тотъ-же самый удѣльный вѣсъ, какъ пары однохлористой ртути.



Слѣдовательно вопросъ, заключается-ли въ закисныхъ соединеніяхъ ртути одинъ или два атома ртути (стр. 339), т. е. имѣетъ-ли каломель формулу  $\text{HgCl}$  или  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , не рѣшается въ данномъ случаѣ опредѣленіемъ плотности ея паровъ.

Одноіодистая ртуть  $\text{HgI}$  или  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  получается стираниемъ ртути (8 ч.) съ іодомъ (5 ч.), или осаждавая азотную соль закиси ртути іодистымъ калиемъ. Она представляетъ зеленоватый порошокъ, нерастворимый въ водѣ и спиртѣ. Дѣйствіемъ спирта разлагается на  $\text{Hg}$  и  $\text{HgI}_2$ .

Закись ртути  $\text{Hg}_2\text{O}$  есть черный аморфный осадокъ, получаемый дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на закисныя соли ртути. Дѣйствіемъ свѣта и при нагреваніи она разлагается на  $\text{Hg}_2$  и  $\text{HgO}$ .

Азотно-ртутная соль \*)  $\text{HgNO}_3$  или  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  полу-

\*) Закисныя соли ртути называются *ртутистыми* (mercuri), а окисныя соли *ртутными* (mercure).

чается при дѣйствіи нѣсколько разведенной холодной азотной кислоты на избытокъ ртути и кристаллизуется большими безцвѣтными таблицами. Она легко растворяется въ подкисленной азотной кислотой водѣ; чистою же водою средняя соль разлагается на *кислую соль*, переходящую въ растворъ, и на нерастворимую *основную соль*  $\text{Hg}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ , представляющую желтый порошокъ.

Азотно-кислый растворъ азотно-ртутистой соли, окисляясь воздухомъ, медленно переходитъ въ ртутную соль. Прибавляя къ раствору металлической ртути измѣненіе устраняется, такъ какъ образовавшаяся соль окиси снова превращается ртутью въ соль закиси:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Сѣрно-ртутистая соль  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  образуется при слабомъ нагреваніи сѣрной кислоты съ избыткомъ ртути и осаждаются изъ раствора азотно-ртутистой соли сѣрной кислотой, въ видѣ кристаллическаго осадка, весьма трудно растворимаго въ водѣ. При нагреваніи она плавится и возгоняется почти безъ разложенія.

Полусѣрнистая ртуть  $\text{Hg}_2\text{S}$  выделяется въ видѣ чернаго осадка при дѣйствіи сѣроводорода на разведенный растворъ азотно-ртутистой соли. При слабомъ нагреваніи она распадается на ртуть и  $\text{HgS}$ .

Соединенія ртути легко могутъ быть узнаваемы по слѣдующимъ реакціямъ. Если ртутное соединеніе накалить въ смѣси съ сухой угленатріевой солью, то выделяется металлическая ртуть, которая (если операцію производить въ пробирномъ цилиндрѣ) отлагается на стѣнкахъ въ видѣ металлическихъ капель. Олово, мѣдь, цинкъ вытѣсняють ртуть изъ ея растворовъ; если въ растворъ погрузить чистую мѣдную пластинку, то ртуть отлагается на послѣдней въ видѣ бѣлаго налета, который при треніи принимаетъ бѣлый металлическій блескъ. Замѣчныя соединенія ртути отличаются отъ окисныхъ соединеній тѣмъ, что они осаждаются соляной кислотой.

### Мѣдь, серебро и золото.

Мѣдь, серебро и золото, по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, находятся въ такомъ же отношеніи къ натрію, какъ цинкъ, кадмій и ртуть къ магнію:

Na 23	Mg 24
Cu 63,3	Zn 65
Ag 107,6	Cd 111,6
Au 197	Hg 200

Они занимаютъ вполне аналогичныя положенія въ трехъ большихъ періодахъ (см. стр. 244) и составляютъ переходъ отъ элементовъ группы VIII, а именно никкеля, палладія и платины; къ менѣе основнымъ элементамъ группы II—къ цинку, кадмію и ртути:

Ni 58,6	Cu 63,3	Zn 65
Pd 106,3	Ag 107,6	Cd 111,6
Pt 196,7	Au 197	Hg 200.

Такое среднее положеніе проявляется во всемъ ихъ физическомъ характерѣ. Между тѣмъ какъ элементы группы VIII, съ послѣдними ихъ членами Ni, Pd и Pt весьма тугоплавки и не летучи, — Cu, Ag и Au по плавкости и летучести составляютъ переходъ къ легкоплавкимъ и летучимъ элементамъ Zn, Cd и Hg. Такое же среднее положеніе они занимаютъ также относительно атомныхъ объемовъ (см. стр. 255), ихъ коэффициентовъ расширенія, и по многимъ другимъ физическимъ свойствамъ. Замѣчательно, что тепло-и-электро-проводность въ Cu, Ag и Au достигаетъ максимума.

Подобно физическимъ свойствамъ свободныхъ элементовъ, такимъ среднимъ положеніемъ опредѣляется также до значительной степени и химическій характеръ ихъ въ соединеніяхъ. Атомность, возрастающая постепенно въ трехъ большихъ періодахъ до Fe, Ru и Os, а затѣмъ снова понижающаяся, въ Cu, Ag и Au достигаетъ мини-

му; послѣдніе три элемента образуютъ соединенія одноатомнаго типа  $MeX$ . Въ этомъ отношеніи, на основаніи двойной періодичности трехъ большихъ періодовъ, (стр. 246), они проявляютъ нѣкоторое сходство съ натріемъ и поэтому внесены въ группу I періодической системы элементовъ. Дѣйствительно, нѣкоторыя соединенія мѣди и серебра сходны съ соединеніями натрія. Такъ  $NaCl$ ,  $CuCl$  и  $AgCl$  кристаллизуются въ формахъ правильной системы; далѣе сѣрно-серебряная соль  $Ag_2SO_4$  изоморфна съ сѣрнонатріевой солью, какъ и нѣкоторыя другія ихъ соли. Далѣе  $Cu$  и  $Ag$  подобно натрію образуютъ такъ называемыя квадрантные окиси:  $Na_2O$ ,  $Cu_2O$ ,  $Ag_2O$ .

Но этими, такъ сказать, внѣшними свойствами почти и ограничивается сходство  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$  съ натріемъ. Подобно тому какъ тяжелые металлы  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$  по многимъ свойствамъ отличаются отъ легкаго металла магнія, точно также, да еще въ высшей степени,  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Au$  (обладающія высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ) разнятся отъ щелочнаго металла натрія, — такъ какъ характеръ ихъ главнымъ образомъ опредѣляется принадлежностью ихъ къ тремъ большимъ періодамъ.

Сходство мѣди, серебра и золота въ соединеніяхъ составленныхъ по типу  $MeX$ , довольно большое. Такъ  $CuCl$ ,  $AgCl$  и  $AuCl$  безцвѣтны и нерастворимы въ водѣ, но растворяются въ аммиакѣ и сѣрноватисто-натріевой соли. Но и тутъ сходство далеко не такъ полно, какъ между другими элементами, занимающими одинаковыя мѣста въ большихъ періодахъ. Между тѣмъ какъ для серебра известны только соединенія типа  $AgX$ , мѣдь, кромѣ соединеній  $CuX$ , называемыхъ закисными, даетъ еще со-

единенія окисныя  $CuX_2$ , въ которыхъ она является элементомъ двуатомнымъ. Послѣднія даже болѣе постоянны, чѣмъ закисныя соединенія и составляютъ обыкновеннѣйшія соли мѣди. Золото же кромѣ закисныхъ соединеній

$AuX$ , образуетъ еще окисныя соединенія трехатомнаго типа  $AuX_3$ .

Между тѣмъ какъ закисныя соединенія мѣди и золота сходны съ соединеніями серебра (а также и натрія), окисныя соединенія мѣди проявляютъ большое сходство съ соединеніями элементовъ магниевой группы и вообще съ металлами, образующими соединенія по двуатомному типу. Такъ сѣрныя соли магнія, цинка, окиси мѣди ( $CuO$ ), закиси желѣза ( $FeO$ ), закиси кобальта и никкеля ( $NiO$ ), составлены одинаково, весьма сходны между собою и изоморфны. Точно также относятся угольные соли ( $MeCO_3$ ),

хлорноватые соли ( $MeCl_2O_6 + 6H_2O$ ) и многія другія. Золото же въ окисленныхъ соединеніяхъ  $AuX_3$  проявляетъ нѣкоторое сходство съ соединеніями алюминія ( $AlX_3$ );

таллія ( $TlX_3$ ) и другихъ металловъ, составленныхъ по трехатомному типу. Мы видимъ изъ этого (какъ уже было показано при ртути, стр. 337), что *сходство соединеній металловъ опредѣляется одинаковостью формы и типа*, по которому они составлены, т. е. атомностью металловъ. Когда металлъ образуетъ нѣсколько рядовъ соединеній, по различнымъ типамъ, то обыкновенно каждый рядъ болѣе или менѣе сходенъ съ соединеніями другихъ металловъ одинаковаго типа. Такимъ образомъ сходны между собою соединенія слѣдующихъ типовъ и степеней окисленія:

$Na_2O$	$Ag_2O$	$Cu_2O$	$Au_2O$	$Tl_2O$
Окись натрія.	Окись серебра.	Закись мѣди.	Закись золота.	Закись таллія.
$MgO$	$ZnO$	$CuO$	$FeO$	$HgO$
Окись магнія.	Окись цинка.	Окись мѣди.	Закись желѣза.	Окись ртути.

$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Au_2O_3$	$Tl_2O_3$
Окись алюминія.	Окись желѣза.	Окись золота.	Окись таллія.

Такое измѣненіе въ свойствахъ соединеній, соответствующее типу ихъ, особенно ясно замѣчается, какъ мы увидимъ, надъ хромомъ, марганцомъ и желѣзомъ.

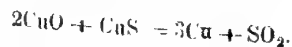
Въ соединеніяхъ одноатомнаго типа даже тяжелые металлы проявляютъ сильно основной характеръ. Такъ окись серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) и закись таллія представляютъ сильныя основанія, образующія съ кислотами среднія соли. Въ соединеніяхъ же трехатомнаго типа проявляется уже слегка металлоидный характеръ металловъ, или кислотный окисловъ ихъ. Такъ въ гидратахъ алюминія, золота и индія  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$  водородъ можетъ быть замѣщенъ щелочными металлами. Наконецъ, въ высшихъ окислахъ металловъ (какъ-то въ  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) проявляется уже вполне кислотный характеръ.

### Мѣдь.

$\text{Cu} = 63,5$

Самородная мѣдь, окристаллизованная иногда въ кубы и октаэдры, встрѣчается въ значительныхъ массахъ въ Сѣверной Америкѣ, въ Китаѣ, въ Японіи, а также въ Швеции и на Уралѣ. Изъ рудъ ея наиболѣе важны и распространены слѣдующія: *красная мѣдная руда* (закись мѣди  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), *малахитъ* и *лазурь* (основныя угольныя соли), *мѣдный блескъ* (полусѣрнистая мѣдь  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), и въ особенности *мѣдный колчеданъ* ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Металлургія мѣди. Добываніе мѣди изъ кислородныхъ соединенийъ весьма не сложно: руды сплавляютъ съ углемъ, при чемъ мѣдь восстанавливается и выплавляется. Болѣе сложна обработка сѣрнистыхъ рудъ. Измельченные руды сначала обжигаютъ на воздухѣ, при чемъ часть сѣрнистой мѣди окисляется въ окись мѣди. Массу затѣмъ смѣшиваютъ съ пескомъ, кремнеземистыми плавнями и углемъ, и сильно прокалываютъ. Тогда сѣрнистое желѣзо превращается въ шлакъ. Операцию эту повторяютъ нѣсколько разъ и получаютъ такъ называемый *купферштейнъ*—смѣсь окиси мѣди съ сѣрнистой мѣдью. Получаемый купферштейнъ многократно обжигаютъ и накалываютъ, тогда образуемая обжиганіемъ окись мѣди взаимно дѣйствуетъ съ сѣрнистой мѣдью по уравненію:



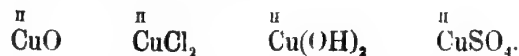
Выплавляемая мѣдь, для восстановленія заключающейся въ ней окиси мѣди, окончательно сплавляется съ углемъ.

Для полученія химически чистой мѣди, окись мѣди восстанавливаютъ накалываніемъ въ струѣ водорода, или же разлагаютъ сѣрно-мѣдную соль гальваническимъ токомъ.

Металлическая мѣдь имѣетъ красный характерный цвѣтъ: тонкіе листочки ея просвѣчиваютъ зеленымъ цвѣтомъ. Она довольно мягка и тягуча, и имѣетъ удѣльный вѣсъ 8,9. Плавится около  $1300^\circ$ . Въ сухомъ воздухѣ мѣдь не измѣняется, но влажномъ же, дѣйствіемъ угольной кислоты, она покрывается слоемъ основной углемѣдной соли—*мѣдной зеленью*. Будучи накалена, она покрывается слоемъ черной окиси.

Дѣйствіемъ разведенныхъ соляной и сѣрной кислотъ мѣдь не измѣняется, но смоченная этими, а также другими кислотами, мѣдь поглощаетъ кислородъ воздуха и медленно растворяется. Подобнымъ образомъ она растворяется также въ аммиакѣ. Въ горячей крѣпкой сѣрной кислотѣ она растворяется съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида. Въ разведенной азотной кислотѣ она легко растворяется, при чемъ выдѣляется окись азота. Изъ растворовъ солей мѣдь вытѣсняется цинкомъ, желѣзомъ, а также и фосфоромъ въ металлическомъ состояніи.

Мѣдь образуетъ два ряда соединений: соединенія *закиси* и соединенія *окиси*. Въ окисныхъ соединеніяхъ мѣдь является двуатомною:



Соединенія окиси наиболѣе постоянны и представляютъ обыкновеннѣйшія соли мѣди. Онѣ въ многихъ отношеніяхъ сходны съ соединеніями другихъ двуатомныхъ металловъ, преимущественно металлами магніевой группы, и съ закисными соединеніями желѣза, кобальта и никеля (ср. стр. 347).

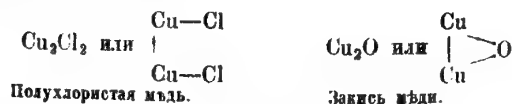
Закисныя соединенія мѣди весьма непостоянны и окисляясь на воздухѣ, легко переходятъ въ окисныя. Онѣ

показываютъ полное сходство съ соединеніями окиси серебра, а также и закиси ртути:



Кислородныхъ солей закиси мѣди однако не существуетъ.

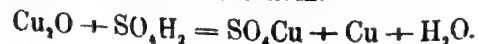
Соотвѣственно этимъ формуламъ, мѣдь въ закисныхъ соединеніяхъ, подобно серебру, является одноатомною. Однако намъ неизвѣстно дѣйствительно-ли этими формулами выражаются частицы соединеній закиси мѣди, такъ какъ по нелетучести ихъ, мы не обладаемъ способомъ для опредѣленія величины частицы. Обыкновенно принимаютъ, что частицы закисныхъ соединеній мѣди (подобно соединеніямъ закиси ртути—стр. 343) выражаются удвоенными формулами, что и въ нихъ мѣдь является двуатомною, и что два атома мѣди, связываясь между собою двумя единицами сродства, образуютъ такимъ образомъ одну двуатомную группу—какъ видно изъ слѣдующихъ формулъ:



Основываясь на полномъ изоморфизмѣ закисныхъ соединеній мѣди съ соединеніями серебра, мы употребимъ для нихъ предпочтительно болѣе простыя формулы.

### ЗАКИСНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ МѢДИ.

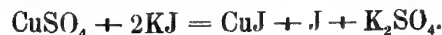
Закись мѣди  $\text{Cu}_2\text{O}$  въ самородномъ состояніи образуетъ красную мѣдную руду, окристаллизованную въ правильные октаэдры. Она выдѣляется въ видѣ красного кристаллическаго порошка, если нагревать растворъ сѣрно-мѣдной соли съ винограднымъ сахаромъ и ѣдкимъ кали. На воздухѣ она неизмѣняется. Въ водномъ амміакѣ она легко растворяется; растворъ поглощаетъ кислородъ и окисляясь въ окись мѣди, окрашивается въ синій цвѣтъ. Соляная кислота превращаетъ ее въ полухлористую мѣдь. Дѣйствіемъ сѣрной и другихъ кислородныхъ кислотъ закись мѣди даетъ соли окиси мѣди, выдѣляя половину мѣди въ металлическомъ состояніи:



Гидратъ закиси  $\text{Cu}(\text{HO})$  выдѣляется изъ раствора  $\text{CuCl}$  въ соляной кислотѣ ѣдкими щелочами, въ видѣ желтаго порошка, который на воздухѣ легко окисляется въ гидратъ окиси мѣди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Полухлористая мѣдь  $\text{CuCl}$  или  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  образуется: при стараніи металлической мѣди въ хлорѣ; при кипяченіи раствора хлористой мѣди съ мѣдью ( $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ), и при дѣйствіи на него многихъ возстановляющихъ веществъ. Удобнѣе всего она получается, если насытить крѣпкій растворъ мѣднаго купороса и хлористаго натрія сѣрнистымъ ангидридомъ; тогда она выдѣляется въ видѣ бѣлаго блестящаго порошка, состоящаго изъ мелкихъ тетраэдровъ. Окисляясь на воздухѣ она зеленеетъ, при чемъ образуется основная хлористая мѣдь  $\text{Cu} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ . Она растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ и въ амміакѣ; растворы эти характеризуются способностью поглощать окись углерода ( $\text{CO}$ ).

Полуіодистая мѣдь  $\text{CuJ}$  или  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  осаждается изъ растворовъ солей окиси мѣди дѣйствіемъ іодистаго калия:

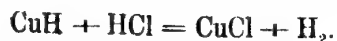


Извлекая эфиромъ іодъ, выдѣляемый вмѣстѣ съ полуіодистой мѣдью, ее получаютъ въ видѣ сѣроватаго порошка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

Полусѣрнистая мѣдь  $\text{Cu}_2\text{S}$ , встрѣчаемая въ природѣ въ видѣ *мѣднаго блеска*, образуется при горѣніи мѣди въ парахъ сѣры и при накаливаніи сѣрнистой мѣди  $\text{CuS}$  въ струѣ водорода. Она кристаллизуется въ формахъ ромбической системы; будучи сплавлена, она застываетъ въ кристаллы правильной системы. Въ соединеніи съ сѣрнистымъ серебромъ она образуетъ серебряно-мѣдный блескъ  $\text{Cu} \begin{Bmatrix} \text{S} \\ \text{Ag} \end{Bmatrix}$  или  $\text{Cu}_2\text{S}.\text{Ag}_2\text{S}$ , изоморфный съ мѣднымъ блескомъ.

Къ типу закисныхъ соединеній относится также водородистая мѣдь  $\text{CuH}$  или  $\text{Cu}_2\text{H}_2$ . Она выдѣляется въ видѣ

желто-бурого осадка, если крѣпкій растворъ мѣднаго купороса нагрѣвать съ фосфорноватистой кислотой. Уже при 60° она распадается на мѣдь и водородъ. Дѣйствіемъ соляной кислоты она превращается въ полухлористую мѣдь:



#### Окисныя соединенія мѣди.

Окисныя соли мѣди окрашены обыкновенно въ голубой или зеленый цвѣтъ.

Если къ раствору окисной соли мѣди прибавить ѣдкаго кали или натра, то выдѣляется:

Гидратъ окиси мѣди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , въ видѣ объемистаго голубаго осадка; при нагрѣваніи, даже подъ водою, онъ отдаетъ воду и превращается въ черную безводную окись мѣди.

Окись мѣди  $\text{CuO}$  образуется окисленіемъ накаленной на воздухѣ мѣди и при прокалываніи азотно-мѣдной соли. Она представляетъ черный аморфный порошокъ. При накалываніи съ органическими веществами, она окисляетъ ихъ, превращая углеродъ въ угольный ангидридъ, а водородъ въ воду; при чемъ она сама раскисляется въ металлическую мѣдь. На этомъ основывается употребленіе окиси мѣди при органическомъ анализѣ.

Окись мѣди, какъ и гидратъ ея, растворяется въ амміакѣ съ темно-синимъ окрашиваніемъ. Такой растворъ (реактивъ Швейцера) обладаетъ характерной способностью растворять клѣтчатку—главную составную часть дерева и бумаги.

Хлористая мѣдь  $\text{CuCl}_2$  получается раствореніемъ окиси или угольной соли мѣди въ соляной кислотѣ. Она кристаллизуется съ  $2\text{H}_2\text{O}$  зелеными ромбическими иглами. Легко растворима въ водѣ и спиртѣ. При нагрѣваніи водная соль отдаетъ воду и переходитъ въ безводную.

которая при красно-калильномъ жарѣ разлагается на хлоръ и полухлористую мѣдь. Съ хлористыми калиемъ и аммоніемъ она образуетъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли.

Бромистая мѣдь сходна съ хлористою; іодистая же мѣдь неизвѣстна, такъ какъ при образованіи она тотчасъ распадется на полуіодистую мѣдь и іодъ (стр. 351).

Сѣрно-мѣдная соль  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  или *мѣдный купоросъ* добывается обыкновенно въ технику обжиганіемъ мѣднаго блеска и колчедана и можетъ быть получена также раствореніемъ мѣди въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Она образуетъ большіе кристаллы, триклинномѣрной системы, голубаго цвѣта. Она слегка вывѣтривается на воздухѣ; при 100° отдаетъ 4 частицы воды, пятая же частица выдѣляется только выше 200°. Безводная соль безцвѣтна, жадно поглощаетъ влагу и синѣетъ, переходя въ водную соль.

Подобно сѣрнымъ солямъ металловъ группы магнія, сѣрно-мѣдная соль способна образовывать съ сѣрно-калиевой и аммоніевой солями двойныя соли, кристаллизующіяся съ  $6\text{H}_2\text{O}$  (напр.  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), которыя вполне сходны и изоморфны съ соответствующими двойными солями изъ группы магнія (ср. стр. 328).

Сѣрно-мѣдная соль употребляется преимущественно въ *гальванопластикѣ*. Если дѣйствовать токомъ, то, какъ мы уже видѣли, (стр. 272) на электро-отрицательномъ полюсѣ выдѣляется мѣдь, отлагающаяся равномернымъ слоемъ на соединенные съ электродомъ предметы или формы.

Если къ раствору сѣрно-мѣдной соли прибавить амміакъ до растворенія образовавшагося сначала осадка водной окиси мѣди, то получается темно-синяя жидкость, изъ которой прибавленіемъ крѣпкаго спирта выдѣляется темно-синій кристаллическій порошокъ состава  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При нагрѣваніи до 150° соль эта отдаетъ воду и  $2\text{NH}_3$  и превращается въ соединеніе  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Принимаютъ, что эти тѣла суть аммоніевыя соли, въ которыхъ часть аммоніеваго водорода замѣщена

мѣдью, почему ихъ и называютъ *купраммоніевыми соединениями*, напр.



Другія растворимыя мѣдныя соли съ амміакомъ даютъ подобныя соединенія.

**Азотно-мѣдная соль**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  кристаллизуется съ 3 и 6-ю частицами воды, имѣетъ темно-синій цвѣтъ и легко растворима въ водѣ и спиртѣ. При накаливаніи она разлагается, превращаясь въ окись мѣди.

**Угле-мѣдная соль.** Средняя соль  $\text{CuCO}_3$  неизвѣстна. Если къ теплому раствору мѣдной соли прибавить углеродной соли, то выдѣляется *основная соль*,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,

или  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{O.Cu.OH} \\ \text{O.Cu.OH} \end{array}$  въ видѣ зеленого осадка. Въ однородномъ состояніи эта соль образуетъ минералъ *малахитъ*, встрѣчаемый значительными массами въ Сибири.

Другая основная угольная соль состава  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  образуетъ минералъ *лазурь* или *мѣдную синь*.

**Мышьяковисто-мѣдная соль**  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$  выдѣляется въ видѣ прекраснаго зеленого осадка, если смѣшать растворъ мѣдной соли и мышьяковистой соли. Подъ названіемъ *зелени Шезле* она употреблялась прежде какъ краска, подобно нѣкоторымъ другимъ мышьяковистомѣднымъ соединеніямъ. Нынѣ же эти зеленныя краски, по чрезвычайной ядовитости ихъ замѣнены другими безвредными, к. т. зеленю Гинье и анилиновыми красками.

**Сѣрнистая мѣдь**  $\text{CuS}$  выдѣляется дѣйствіемъ сѣророда на растворы солей окиси мѣди въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. На воздухѣ, въ влажномъ состояніи, она легко окисляется въ сѣрно-мѣдную соль. При накаливаніи въ струѣ водорода переходитъ въ полу-сѣрнистую мѣдь  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

**Сплавы мѣди.** Чистая мѣдь весьма тягуча, и хорошо плющится и вытягивается, но она не можетъ быть отлита въ формы, такъ какъ неравномѣрно остываетъ и не наполняетъ формы. Сплавы же мѣди хорошо отливаются и обладаютъ еще другими цѣнными въ технику свойствами. Главнѣйшіе мѣдные сплавы суть слѣдующіе:

**Желтая мѣдь** или *латунь* состоитъ изъ 2—3 частей мѣди и 1 части цинка, и имѣетъ желтый цвѣтъ; она значительно тверже чистой мѣди. Обыкновенно къ латуни прибавляется 1—2% свинца или олова, чѣмъ облегчается обработка ея на токарномъ станкѣ. *Томбакъ* заключаетъ 15% цинка; цвѣтъ его золотистый.

**Бронзы** состоятъ изъ 70% мѣди и 30% олова. Новая бронза содержитъ обыкновенно также и цинкъ; японская бронза заключаетъ серебро и золото. *Пушечный металлъ* заключаетъ 10% олова; *колесный* 20% олова; *зеркальный* 33½% олова.

Такъ называемое *новое серебро* или *аргентанъ* представляетъ сплавъ мѣди, цинка и никеля.

**Реакціи солей окиси мѣди.** Водныя мѣдныя соли имѣютъ зеленый или голубой цвѣтъ; безводныя соли почти всѣ безцвѣтны. Всѣ мѣдныя соединенія, за исключеніемъ сѣрнистой мѣди, растворяются въ амміакѣ съ темно-синимъ окрашиваніемъ, чѣмъ весьма легко открывается присутствіе мѣди въ растворахъ. Если въ растворъ мѣдной соли погрузить кусокъ чистаго желѣза (не окисленнаго) то, выдѣляя металлическую мѣдь, онъ покрывается краснымъ слоемъ мѣди.

Летучія мѣдныя соединенія, введенныя въ пламя окрашиваютъ его въ зеленый или голубой цвѣтъ. Спектръ такого пламени характеризуется нѣсколькими голубыми и зелеными линіями.

## Серебро.

$$\text{Ag} = 107,6$$

Серебро встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи и въ видѣ рудныхъ соединений, изъ которыхъ наиболѣе распространены сѣрнистое серебро или *серебряный блескъ*  $\text{Ag}_2\text{S}$  и разнообразныя соединения его съ сѣрю, мышьякомъ, сурьмою, мѣдью и другими металлами (*красная мѣдная руда*  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , *блѣклая руда* и *серебряно-мѣдный блескъ*  $\text{CuAgS}$ ). Рѣже встрѣчаются хлористое серебро  $\text{AgCl}$  (*роговое серебро*), бромистое и йодистое серебро. Кроме того, почти въ каждомъ свинцовомъ блескѣ ( $\text{PbS}$ ) заключаются небольшія количества сѣрнистаго серебра. Главныя мѣсторожденія этихъ рудъ находятся въ Америкѣ (въ Чили, Мексикѣ, Калифорніи и въ области скалистыхъ горъ), въ Саксоніи (въ Фрейбергѣ), въ Венгріи, на Алтаѣ и въ Нерчинскѣ.

**Металлургія серебра.** Металлургическіе процессы выдѣленія серебра изъ рудъ его довольно сложны и разнообразны; специальное описаніе ихъ составляетъ предметъ металлургіи. Сѣрнистыя серебряныя руды, по употребляемому теперь въ Саксоніи и Богеміи способу, обжигаютъ въ измельченномъ видѣ и сплавляютъ съ кремнеземистыми плавнями. Полученномъ видѣ и сплавляютъ съ кремнеземомъ, какъ при обработкѣ мѣдныхъ рудъ, *купферштейнъ*, состоящій изъ сѣрнистаго серебра, мѣди и желѣза, сильно обжигаютъ въ пламенныхъ печахъ и извлекаютъ обожженную массу, заключающую окиси желѣза и мѣди, и сѣрно-серебряную соль, водою; изъ воднаго раствора серебро осаждаютъ мѣдью.

Прежде въ Саксоніи для отдѣленія серебра употреблялся процессъ *амальмации*. По этому способу сѣрнистыя руды смѣшиваютъ съ хлористымъ натріемъ и обжигаютъ, при чемъ образуется хлористое серебро. Измельченную массу затѣмъ переищиваютъ въ вращающихся бочкахъ съ желѣзными опилками и водою. При этомъ желѣзо вытѣсняетъ металлическое серебро изъ хлористаго серебра:  $2\text{AgCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + 2\text{Ag}$ . Выдѣленное серебро, для отдѣленія отъ другихъ веществъ, обрабатываютъ ртутью, образующую съ серебромъ жидкую амальгаму; при накаливаніи амальгамы, ртуть улетучивается и остается серебро. Въ Мексикѣ и Перу, при недостаткѣ топлива, операцію хлорирования серебра производятъ мокрымъ путемъ, переищивая руды съ хлористымъ натріемъ и съ сѣрномѣдной солью, въ присутствіи воды. Образуется пол-

хлористая мѣдь, которая съ сѣрнистымъ серебромъ даетъ хлористое серебро:  $2\text{CuCl} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{AgCl}$ .

Процессъ извлеченія серебра изъ свинцоваго блеска слѣдующій. Сначала изъ свинцовой руды, по способу изложенному при свинцѣ, получаютъ металлическій свинецъ. При этомъ все серебро, заключавшееся въ рудѣ переходитъ въ свинецъ и можетъ быть извлечено изъ послѣдняго съ выгодой, даже въ количествѣ 0,01 процента. Металлическій свинецъ затѣмъ сплавляютъ и даютъ ему медленно охладиться. При охлажденіи выкристаллизовывается сначала чистый свинецъ, а въ жидкости остается болѣе легкоплавкій сплавъ свинца съ серебромъ. Кристаллы чистаго свинца вычерпываютъ, а съ сплавомъ повторяютъ операцію, пока онъ не содержитъ 1 процентъ серебра. Эту операцію называютъ *патинсованіемъ*. Обогащенный серебромъ сплавъ затѣмъ подвергаютъ *купелированію*, т. е. его сплавляютъ при доступѣ воздуха въ пламенныхъ печахъ, подѣ которыхъ состоитъ изъ весьма пористой массы, приготовляемой изъ смѣси костяной и древесной золы. Тогда свинецъ окисляется въ окись свинца, или глетъ, который, будучи легкоплавкимъ, всасывается пористой *капелью*; серебро-же, не способное окисляться при накаливаніи, остается на подѣ въ металлическомъ состояніи.

Встрѣчаемое въ общежитіи серебро никогда не бываетъ чисто; но содержитъ всегда, въ большемъ или меньшемъ количествѣ, мѣдь и слѣды другихъ металловъ. Для получения химически чистаго серебра, дѣльное серебро растворяютъ въ азотной кислотѣ, и изъ получаемой соли осаждаютъ соляной кислотой хлористое серебро ( $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ ). Послѣднее затѣмъ возстановляютъ разными способами: или сплавляя его съ угленатріевой солью, или же переищивая съ водою и цинкомъ или желѣзомъ.



причемъ серебро получается въ видѣ темно-сѣраго порошка.

Серебро представляетъ чисто бѣлый весьма блестящій металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 10,5. Оно довольно мягко, весьма тягуче и кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ. Серебро плавится около  $1000^\circ$  и превращается въ пламени гремучаго газа въ зеленый паръ. Кислородомъ оно не окисляется и принадлежитъ поэтому къ такъ называемымъ *благороднымъ металламъ*; при дѣйствіи озона оно покрывается тонкимъ слоемъ перекиси. Въ сплав-

ленномъ состояніи серебро поглощаетъ 22 объема кислорода, не соединяясь однако съ нимъ химически: при остываніи поглощенный кислородъ снова выдѣляется.

Съ галогенами серебро прямо соединяется; въ сѣроводородѣ оно чернѣетъ, покрываясь слоемъ черного сѣрнистаго серебра. Дѣйствіемъ хлороводорода оно покрывается слоемъ хлористаго серебра. При кипяченіи съ крѣпкой сѣрной кислотой образуются сѣрно-серебряная соль и сѣрнистый ангидридъ:



Лучшимъ растворителемъ серебра служитъ азотная кислота, дѣйствующая уже на холоду и въ разведенномъ состояніи.

Будучи довольно мягкимъ, серебро въ чистомъ состояніи не употребляется въ технику, но обыкновенно въ видѣ сплава съ мѣдью, придающей ему большую твердость. Серебряныя монеты, французскія, германскія и австрійскія состоятъ изъ 90% серебра и 10% мѣди; англійскіе шиллинги содержатъ 92,5%, серебра, а русскій рубль содержитъ 86,8% или онъ имѣетъ 83% пробу. *Пробой* обозначаютъ въ Россіи число золотниковъ чистаго серебра, заключающихся въ 96 золотникахъ сплава. Дѣльное серебро бываетъ 84-й 88 и 91-й пробы. Опредѣленіе пробы серебра производится въ пробирныхъ лабораторіяхъ или титрованнымъ анализомъ (осаждая серебро изъ азотно-кислаго раствора хлористоводородной кислотой) — или же сплавляютъ серебро со свинцомъ въ маленькихъ *капелькахъ* въ муфельной печи, по вышеописанному способу; свинецъ и мѣдь окисляются и всасываются капелью.

Съ кислородомъ серебро образуетъ три соединенія, но только одно изъ нихъ — окись серебра, способно давать соли.

Окись серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  выдѣляется изъ раствора азотно-серебряной соли фенилмъ кали или натромъ, въ видѣ темно бурого, аморфнаго осадка. Она слегка растворима въ

водѣ и окрашиваетъ красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ. Въ этомъ проявляется щелочной характеръ серебра, обнаруживающійся также въ сильной основности окиси, азотная соль которой, въ различіе отъ солей другихъ тяжелыхъ металловъ, имѣетъ среднюю реакцію и не дѣйствуетъ на лакмусовую бумагу. При накаливаніи окись распадается на серебро и кислородъ.

Гидроксидъ или гидрата серебра  $\text{AgOH}$  не существуетъ, но водная окись серебра, большею частью, реагируетъ подобно гидроксидамъ.

Если растворъ свѣже осажденной окиси серебра въ крѣпкомъ аммиакѣ испарить, то выдѣляются черныя кристаллы состава  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ , которые въ сухомъ состояніи, при малѣйшемъ прикосновеніи, весьма сильно вызываютъ — *гремящее серебро*.

*Зависъ* или *недоокись* серебра  $\text{Ag}_4\text{O}$  (соотвѣтствующая недоокиси натрия или калия  $\text{K}_4\text{O}$ ), получаемая накаливаніемъ лимонно-серебряной соли, представляетъ чернѣйшій, весьма непостоянный порошокъ, который легко разлагается на окись серебра и металлическое серебро.

*Переокись* серебра  $\text{AgO}$  или  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  образуется, если пропускать озонъ черезъ серебро или окись серебра, или же при разложеніи раствора азотно-серебряной соли электрическимъ токомъ. Она образуетъ черныя блестящія октаэдры и разлагается при  $100^\circ$  на кислородъ и окись серебра.

Солеобразныя соединенія серебра всѣ исключительно составлены по типу  $\text{AgX}$ , соотвѣтствуютъ окиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  и называются *окисными* соединеніями. Они одинаково составлены какъ закисныя соединенія ртути  $\text{HgX}$  и закисныя соединенія мѣди  $\text{CuCl}$ , съ которыми они и по физическимъ и по химическимъ свойствамъ проявляютъ много сходства (ср. стр. 345), поэтому правильнѣе было бы назвать ихъ закисными соединеніями. Соединеній двуатомнаго типа  $\text{AgX}_2$ , какъ для мѣди и ртути, для серебра не существуетъ, что можетъ быть объяснено непостоянствомъ ихъ, — подобно тому какъ и свинецъ, весьма сходный съ оловомъ (дающимъ соединенія  $\text{SnX}$  и  $\text{SnX}_2$ ), почти исключительно образуетъ соединенія низшаго типа  $\text{PbX}_2$ .

**Хлористое серебро**  $\text{AgCl}$  въ самородномъ состояніи образуетъ *роговое серебро*, окристаллизованное въ правильные октаэдры. Въ видѣ бѣлаго, аморфнаго, творожистаго осадка оно выдѣляется изъ растворовъ серебряныхъ солей, дѣйствіемъ соляной кислоты или растворимыхъ хлористыхъ металловъ. Осадокъ плавится при  $360^\circ$  въ жидкость, застывающую въ роговидную массу. Хлористое серебро не растворяется въ кислотахъ; оно нѣсколько растворимо въ растворѣ хлористаго натрія, а весьма легко въ амміакѣ, въ синеродистомъ калиѣ и въ сѣрноватисто-натріевой соли. Изъ амміачнаго раствора оно кристаллизуется большими правильными октаэдрами. Сухое хлористое серебро поглощаетъ 18% амміачнаго газа, образуя съ нимъ соединеніе  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , которое разлагается снова уже при  $38^\circ$ .

**Бромистое серебро**  $\text{AgBr}$  осаждается бромоводородной кислотой или растворимыми бромистыми металлами въ видѣ желтоватаго осадка, вполне похожаго на хлористое серебро; оно только трудно растворяется въ амміакѣ. При нагреваніи въ струѣ хлора оно превращается въ хлористое серебро.

**Іодистое серебро**  $\text{AgI}$  желтаго цвѣта и нерастворимо въ амміакѣ. Въ крѣпкой  $\text{HJ}$  кислотѣ легко растворяется; по испареніи раствора кристаллизуется соединеніе  $\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ . Хлоромъ и бромомъ оно превращается при нагреваніи въ хлористое и бромистое серебро; обратно дѣйствіемъ іодистаго калия или іодоводорода, хлористое и бромистое серебро превращаются въ іодистое серебро.

Хлористое, бромистое и іодистое серебро дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, а также другихъ химически дѣйствующихъ лучей (какъ напр. пламени фосфора и магнія) весьма скоро окрашиваются, сначала въ фіолетовый, а затѣмъ въ черный цвѣтъ, — при чемъ, вѣроятно образуются соединенія  $\text{Ag}_2\text{X}$ . Въ такомъ измѣненномъ состояніи эти вещества обладаютъ способностью осаждать и фиксировать въ себѣ металлическое серебро; — на этомъ основано употребленіе ихъ въ фотографіи.

Въ фотографіи сначала готовятъ *негативъ*. Стекланную пластинку обливаютъ коллодіумомъ (растворомъ пироксидина въ эфирѣ), въ которомъ растворены галогидныя соли калия или кадмія. По испареніи эфира пластинка покрывается тонкимъ слоемъ коллодіума, удерживающимъ галогидныя соединенія на стеклѣ. Затѣмъ стекло погружаютъ въ ванну съ растворомъ азотно-серебряной соли, при чемъ образуются галогидно-серебряныя соли. Приготовленную такимъ образомъ пластинку подвергаютъ въ камерѣ дѣйствію свѣта. По выставленіи пластинку опускаютъ въ растворъ пирогалловой кислоты или сѣрно-желѣзистой соли. Этими веществами восстанавливается металлическое серебро, фиксирующееся на измѣненномъ свѣтомъ пластинку подвергаютъ въ камерѣ дѣйствію свѣта. По выставленіи пластинку опускаютъ въ растворъ синеродистаго калия, который растворяетъ галогидное серебро, неизмѣненное свѣтомъ, оставляя металлическое серебро нетронутымъ (процессъ укрѣпленія). Затѣмъ пластинку опускаютъ въ растворъ синеродистаго калия, который растворяетъ галогидное серебро, неизмѣненное свѣтомъ, оставляя металлическое серебро нетронутымъ (процессъ укрѣпленія). Получаемый такимъ образомъ негативъ, на мѣстахъ измѣненныхъ свѣтомъ, покрытыхъ слоемъ серебра, а на остальныхъ мѣстахъ, соответствующихъ тѣнямъ изображенныхъ предметовъ, прозраченъ. Копированіе негатива на бумагу производится вполне сходными процессами.

**Синеродистое серебро**  $\text{AgCN}$  выдѣляется изъ растворовъ серебряныхъ солей дѣйствіемъ синеродистаго калия, въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, неизмѣняющагося на воздухѣ. Оно легко растворяется въ амміакѣ и въ синеродистомъ калии, образуя съ послѣднимъ двойную соль  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ . Соединеніе это служитъ для *гальваническаго серебрянія* другихъ металловъ, на которыхъ выдѣляемое изъ него гальваническимъ токомъ металлическое серебро осаждается равномернымъ, весьма крѣпко-пристающимъ, слоемъ.

**Азотно-серебряная соль**  $\text{AgNO}_3$ , получаемая раствореніемъ чистаго серебра въ нѣсколько разведенной азотной кислотѣ, кристаллизуется изъ воднаго раствора большими ромбическими таблицами. Она растворяется въ 1 части воды (при средней температурѣ) и въ 4 частяхъ спирта. Плавится при  $200^\circ$ , при дальнѣйшемъ накаливаніи выдѣляетъ кислородъ и превращается въ азотисто-серебряную соль, которая затѣмъ разлагается на азотъ, кислородъ и металлическое серебро. На солнечномъ свѣтѣ и въ прикосновеніи съ органическими веществами азотно-серебряная соль чернѣетъ, восстанавливаясь въ металлическое серебро. Вслѣдствіе этого свойства, она служитъ въ медицинѣ для прижиганія ранъ; для этой цѣли она

обыкновенно употребляется отлитая въ видѣ палочекъ, и носитъ названіе *ляписа* или *адскаго камня*.

При раствореніи дѣльнаго серебра получается смѣсь солей азотно-мѣдной и азотно-серебряной. Для отдѣленія изъ смѣси серебряной соли, ее сплавляютъ при температурѣ темно-краснаго каленія, отчего мѣдная соль разлагается на окись мѣди, а серебряная соль остается неизмѣненной и можетъ быть извлечена водою (ср. стр. 354).

Азотисто-серебряная соль  $\text{AgNO}_3$  осаждается изъ крѣпкого раствора азотно-серебряной соли дѣйствіемъ азотисто-калиевой соли; она кристаллизуется иглами и трудно растворима въ водѣ.

Сѣрно-серебряная соль  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , получаемая раствореніемъ серебра въ горячей сѣрной кислотѣ, образуетъ небольшіе ромбические кристаллы; трудно растворима въ водѣ и изоморфна съ безводной сѣрно-натріевой солью.

Сѣрнистая соль  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  выдѣляется въ видѣ творожистаго осадка, если къ раствору азотно-серебряной соли прибавить сѣрнистой кислоты. Она чернѣетъ на свѣтѣ и разлагается уже при  $100^\circ$ .

Сѣрнистое серебро  $\text{Ag}_2\text{S}$  въ самородномъ состояніи образуетъ *серебряный блескъ*, окристаллизованный въ правильные октаэдры и окрашенный въ черный цвѣтъ. Осаждая серебряную соль сѣроводородомъ, его получаютъ въ видѣ чернаго аморфнаго осадка. При осторожномъ накаливаніи на воздухѣ, оно переходитъ въ сѣрно-серебряную соль. Сѣрнистое серебро нерастворимо въ водѣ и аммиакѣ, и довольно трудно въ азотной кислотѣ.

Серебрение. Когда серебро содержитъ больше 15 процентовъ мѣди, то оно получаетъ желтоватый цвѣтъ. Чтобы придать такому серебру и выдѣляемымъ изъ него предметамъ чистый бѣлый цвѣтъ, ихъ подвергаютъ *отбѣлкѣ*. Для этого сплавъ накалываютъ до краснаго каленія; тогда мѣдь окисляется и можетъ быть извлечена разведенной сѣрной кислотой. Матовую поверхность серебра затѣмъ полируютъ.

Серебрение разныхъ сплавовъ (аргентана, новаго серебра) производится обыкновенно или огненнымъ или гальваническимъ путемъ. При серебрении чрезъ огонь, предметъ покрываютъ серебряной алмазкою и накалываютъ въ печи. Ртуть возгоняется, а матовую серебряную поверхность полируютъ.

Серебрение гальваническимъ путемъ вытѣснило почти всѣ другіе способы. Оно основано на гальваническомъ разложеніи раствора двой-

ной синеродистой соли  $\text{AgCN.KCN}$ , при чемъ серебро выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ, на соединенныхъ съ электродомъ металлическихъ поверхностяхъ.

Для серебрения стекла его покрываютъ слоемъ аммиачнаго раствора серебра, смѣшаннаго съ органическими веществами (к. т. альдегидъ, молочный сахаръ, винная кислота), способными возстановлять серебро. При определенныхъ условіяхъ температуры и разбавленія, выдѣляемое серебро отлагается на стеклѣ равномернымъ зеркальнымъ слоемъ.

Серебро характеризуется въ растворимыхъ соляхъ способностью осаждаться галогенными кислотами и солями; хлористое серебро легко растворимо въ аммиакѣ. Цинкъ, желѣзо, мѣдь, ртуть выдѣляютъ изъ растворовъ серебряныхъ солей, а также изъ многихъ нерастворимыхъ соединений (к. т. изъ  $\text{AgCl}$ ) металлическое серебро.

## Золото.

$\text{Au} = 197^*)$ .

Золото (Aurum) почти исключительно встрѣчается въ природѣ въ металлическомъ состояніи, вкрапленнымъ въ нѣкоторыхъ кварцевыхъ горныхъ породахъ. Раздробленіемъ и размываніемъ этихъ породъ образовались золотосыныя отложенія называемыя *золотыми россыпями*. Къ богатѣйшимъ мѣстамъ рожденія золота принадлежатъ Калифорнія, Австралія, Южная Африка, Уралъ и многія мѣстности Сибири. Добываніе золота производится размываніемъ текучей водою раздробленныхъ кварцевыхъ породъ или россыпей, при чемъ легкія частицы уносятся, а крупнее золото, вслѣдствіе тяжеловѣсности ихъ, остаются на мѣстѣ.

\*) Атомный вѣсъ золота по довольно старымъ изслѣдованіямъ (1850) определенъ былъ  $= 196,2$  ( $\text{Pt} = 196,7$ ); однако положеніе, занимаемое золотомъ въ періодической системѣ, указываетъ съ большей вѣроятностью, что атомный вѣсъ его долженъ быть нѣсколько больше—около 197.

Самородное золото почти всегда содержит серебро, а иногда и другие металлы, к. т. мѣдь и свинецъ. Для отдѣленія серебра металлъ обыкновенно (на монетныхъ дворахъ) кипятятъ съ сѣрной кислотой, при чемъ серебро растворяется, а золото остается неизмѣненнымъ. Отдѣленіе серебра сѣрной кислотой только тогда бываетъ полное, когда серебро преобладаетъ въ сплавѣ; въ противномъ случаѣ, часть серебра остается при золотѣ. Поэтому къ небогатымъ серебромъ сплавамъ приплавляютъ столько серебра, чтобы оно составляло около  $\frac{3}{4}$  по вѣсу сплава (*квартваніе золота*). Отъ мѣди и свинца золото отдѣляютъ купелированіемъ (стр. 357).

Чистое золото мягко какъ свинецъ, имѣетъ ярко-желтый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 19,32. Оно весьма ковко и тягуче; тонкіе золотые листочки просвѣчиваютъ зеленымъ цвѣтомъ. Оно плавится около  $1100^\circ$  въ свѣтлозеленую прозрачную жидкость. Дѣйствіемъ кислорода, даже при накаливаніи, оно не измѣняется. Кислоты также не дѣйствуютъ на золото; только смѣсью крѣпкихъ соляной и азотной кислотъ (*царская водка*) оно растворяется въ хлорное соединеніе. Изъ этихъ растворовъ золото выдѣляется почти всѣми металлами и весьма многими восстанавливающими веществами (к. т. желѣзнымъ купоросомъ, щавелевой кислотой) въ видѣ темно-бурого порошка, просвѣчивающаго зеленоватымъ цвѣтомъ.

Чистое золото весьма мягко и легко стирается, поэтому въ практикѣ употребляются сплавы его (съ серебромъ или мѣдью), обладающіе большей твердостью. Мѣдные сплавы имѣютъ красноватый оттѣнокъ, а серебряные блѣднѣе чистаго золота. Золотыя монеты, французскія, англійскія и германскія, заключаютъ 90% золота и 10% мѣди. Золотые предметы въ Россіи обыкновенно бываютъ 56-й пробы (ср. стр. 358).

По величинѣ атомнаго вѣса золото принадлежитъ къ группѣ мѣди и серебра; съ другой стороны оно составляетъ переходъ отъ платины къ ртути (ср. стр. 345). Этими двоякими отношеніями до значительной степени

опредѣляется его характеръ и типы его соединеній (ср. таллій). Подобно мѣди и серебру, золото образуетъ соединенія типа  $AuX$ , называемыя *закисными*, сходныя съ соответствующими соединеніями первыхъ двухъ металловъ.

Кромѣ того оно даетъ еще окисныя соединенія  $AuX_3$ , въ которыхъ проявляется кислотный характеръ трехатомнаго типа (ср. стр. 347); гидроксиды золота  $Au(OH)_3$  образуетъ соли только съ основаніями. Съ другой стороны эти окисныя соединенія показываютъ нѣкоторое сходство съ высшими соединеніями металловъ послѣдняго большаго періода: платины ( $PtX_4$ ), ртути ( $HgX_2$ ), таллія ( $TlX_3$ ) и свинца ( $PbX_4$ ).

#### Закисныя соединенія золота.

Одно-хлористое золото  $AuCl$ , образующееся нагрѣваніемъ хлорнаго золота ( $AuCl_3$ ) до  $150^\circ$  представляетъ бѣлый, нерастворимый въ водѣ порошокъ. При накаливаніи оно распадается на золото и хлоръ; при кипяченіи съ водою разлагается на  $AuCl_3$  и  $Au$ .

Иодистое золото  $AuI$  выдѣляется въ видѣ желтаго порошка при дѣйствіи іодистаго калия на растворъ  $AuCl_3$ .



Если окись золота или сѣрнистое золото растворить въ синеродистомъ калии, то получается растворъ *двойной соли* синеродистаго золота и синеродистаго калия  $AuCN.KCN$ . Она кристаллизуется большими безцвѣтными призмами, легко растворимыми въ водѣ. Изъ этого соединенія многими металлами, а также гальваническимъ токомъ, выдѣляется металлическое золото; почему эта соль и служитъ для гальваническаго золоченія, которое почти вполнѣ вытѣснило способъ золоченія чрезъ огонь (ср. стр. 362).

Закись золота  $Au_2O$  получается при дѣйствіи ѣдкаго кали на однохлористое золото, въ видѣ фіолетоваго порошка, при  $100^\circ$  она разлагается на золото и кислородъ.

Изъ кислородныхъ солей закиси золота извѣстны только нѣкоторыя двойныя соли.

### Окисныя соединенія золота.

**Трех-хлористое или хлорное золото**  $\text{AuCl}_3$  есть наиболѣе употребительное соединеніе золота. Оно образуется при раствореніи золота въ царской водкѣ; или же прямымъ дѣйствіемъ хлора на золото. При испареніи раствора, оно получается въ видѣ красно-бурой кристаллической массы, расплывающейся на воздухѣ, при  $150^\circ$  оно разлагается на  $\text{AuCl}$  и  $\text{Cl}_2$ . Оно легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.

Хлорное золото (подобно хлорной платинѣ) образуетъ съ многими хлористыми металлами хорошо кристаллизующіяся двойныя соли, напр.  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Если растворъ хлорнаго золота нагревать съ обожженной магнезіею, то получается бурый осадокъ, изъ котораго крѣпкая азотная кислота извлекаетъ всю магнезію, оставляя бурый порошокъ окиси золота  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , которая уже при  $100^\circ$  разлагается на кислородъ и золото. Если получаемый магнезіею осадокъ, обрабатывать не крѣпкой, но разведенной кислотою, то остается гидратъ золота  $\text{Au}(\text{HO})_3$ , въ видѣ желто-краснаго порошка. Какъ окись такъ и гидратъ нерастворимы въ водѣ и кислотахъ, но, обладая кислотными свойствами, легко растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ. Вслѣдствіе этой кислотности, гидратъ золота названъ также *золотой кислотой*. Соли золотой кислоты называемыя *ауратами*, составлены по формулѣ  $\text{MeAuO}_2$ , и производятся, отъ мета-кислоты  $\text{HAuO}_2 = \text{AuO} \cdot \text{OH}$ .

*Камевая соль* или *калій-ауратъ*  $\text{KAuO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется изъ раствора окиси золота въ ѣдкомъ кали, въ видѣ свѣтло-желтыхъ иголь, легко растворимыхъ въ водѣ; растворъ имѣетъ щелочную реакцію. Изъ этого рас-

творя многія металлическія соли осаждаютъ соответствующіе аураты ( $\text{KAuO}_2 + \text{AgNO}_3 = \text{AgAuO}_2 + \text{KNO}_3$ ). Осадокъ получаемый дѣйствіемъ магнезіи на растворъ хлорнаго азота (см. выше), представляетъ магнезіевую соль золотой кислоты  $\text{Mg}(\text{AuO}_2)_2$ .

Соли окиси золота съ кислотами еще не получены.

**Сѣрнистое золото**  $\text{Au}_2\text{S}_3$  осаждается изъ растворовъ золота сѣроводородомъ въ видѣ черно-бурого осадка. Оно растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя съ ними сульфосоли (ср. стр. 217).

Если къ раствору хлорнаго золота прибавить растворъ двухлористаго олова ( $\text{SnCl}_2$ ), то при определенныхъ условіяхъ, получается пурпуровый осадокъ, называемый *кассіевымъ пурпуромъ*; это, вѣроятно, смѣсь оловянныхъ солей закиси золота и закиси олова. Тѣло это употребляютъ для окраски фарфора въ красный цвѣтъ.

Если окись золота облить амміакомъ, то получается бурый порошокъ, который, будучи высушенъ, при нагреваніи и отъ удара весьма сильно взрываетъ—*гремучее золото*.

Присутствіе золота въ растворахъ весьма легко открывается образованіемъ кассіеваго пурпура и восстановленіемъ золота въ металлическомъ состояніи дѣйствіемъ желѣзнаго купороса или щавелевой кислоты (стр. 364).

Порядокъ, въ которомъ разсматриваютъ металлы, отчасти произвольно можетъ быть измѣненъ, смотря по аналогіямъ, которыя желаютъ выставить, — такъ какъ сходство соединеній ихъ опредѣляется не только природою металла, но и типами, по которымъ они составлены (ср. стр. 337). Мы обращаемся теперь къ разсмотрѣнію свинца и висмута. Оба эти металла съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ, образуютъ послѣдніе члены ихъ группъ: свинецъ принадлежитъ къ группѣ кремнія и олова, а висмутъ къ группѣ мышьяка и сурьмы (ср. стр. 153 и 134). Подобно другимъ высшимъ членамъ аналогичныхъ

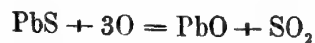
группъ (золоту и ртути) они нѣсколько различаются отъ низшихъ членовъ; однако въ свинецѣ и висмутѣ групповой характеръ проявляется болѣе ясно, чѣмъ въ золотѣ и ртути. Съ другой стороны свинецъ и висмутъ принадлежатъ къ третьему большому періоду элементовъ (Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi — ср. стр. 244), которые проявляютъ между собою нѣкоторыя сходства и постепенныя измѣненія во всемъ ихъ содержаніи (ср. таллій).

#### Свинецъ.

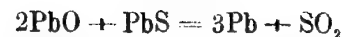
Pb = 206,4.

Свинецъ (Plumbum), извѣстный еще въ древности (сатурнъ), встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *свинцоваго блеска* PbS. Изъ болѣе распространенныхъ другихъ его рудъ упомянемъ *бѣлую свинцовую руду* (PbCO<sub>3</sub>), *красную свинцовую руду* (PbCrO<sub>4</sub>) и *желтую свинцовую руду* (PbMoO<sub>4</sub> — молибденовая соль).

Добываніе металлическаго свинца производится преимущественно изъ свинцоваго блеска, по слѣдующимъ двумъ способамъ. Свинцовый блескъ перемѣшиваютъ съ кусками желѣза или чугуна, и сплавляютъ въ отражательныхъ печахъ; при этомъ желѣзо отнимаетъ сѣру и выплавляется свинецъ. По другому способу, свинцовый блескъ обжигаютъ сначала при доступѣ воздуха, а затѣмъ сильно накалываютъ, устраняя доступъ воздуха. При обжиганіи часть сѣрнистаго свинца окисляется въ окись свинца и сѣрно-свинцовую соль:



а при накалываніи образовавшіяся окись и сѣрная соль взаимнодѣйствуютъ съ избыткомъ неизмѣннаго сѣрнистаго свинца по уравненіямъ:



Металлическій свинецъ имѣетъ синевато-сѣрый цвѣтъ, весьма мягокъ и тягучъ. Въ свѣжемъ разрѣзѣ онъ обладаетъ яркимъ блескомъ, но, пролежавъ на воздухѣ дѣлается матовымъ, покрываясь слоемъ окисловъ. Удѣльный вѣсъ его 11,37. Онъ плавится при 325° и возгоняется нѣсколько при бѣлокалильномъ жарѣ. Накаленный на воздухѣ, онъ стареетъ въ окись свинца.

Въ прикосновеніи съ чистой водою и воздухомъ свинецъ окисляется въ гидратъ Pb(OH)<sub>2</sub>, который нѣсколько растворимъ въ водѣ. Но когда вода содержитъ угольный ангидридъ и минеральныя соли, хотя въ маломъ количествѣ — какъ въ природныхъ водахъ — то свинецъ не разлагается, но покрывается не растворимымъ въ водѣ слоемъ угольной или сѣрной соли. (При избыткѣ угольнаго ангидрида угле-свинцовая соль нѣсколько растворима въ водѣ). Эти отношенія весьма важны для практики, такъ какъ для водопроводовъ часто употребляются свинцовыя трубы.

Сѣрная и соляная кислоты, по причинѣ нерастворимости свинцовыхъ солей ихъ, мало дѣйствуютъ на свинецъ; въ азотной же кислотѣ свинецъ легко растворяется.

Цинкъ, олово и желѣзо выдѣляютъ металлическій свинецъ изъ растворовъ солей его. Если въ разведенный растворъ уксусно-свинцовой соли повѣсить цинковую пластинку, то на ней выдѣляется свинецъ, въ видѣ вѣтвистой массы, состоящей изъ сросшихся кристалликовъ (*свинцовое, сатурново дерево*).

**Сплавы свинца.** Сплавъ свинца и олова, въ равныхъ частяхъ по вѣсу, плавится при 186°, (Sn при 228° и Pb при 325°) и употребляется для сплавиванія металловъ (*притой*). Сплавъ заключающій 20—25% сурьмы довольно крѣпокъ и употребляется для типографскихъ литеръ (*типографскій металл*).

Свинецъ принадлежитъ къ группѣ кремнія и олова.

Подобно олову онъ образуетъ два ряда соединений по типамъ  $PbX$  и  $PbX_2$ . Но между тѣмъ какъ для олова соединения  $SnX$  болѣе постоянны, чѣмъ составленныя по типу  $SnX_2$  для свинца, наоборотъ, соединения типа  $PbX$  (въ которыхъ свинецъ двуатоменъ) болѣе прочны и существуютъ почти исключительно передъ соединениями типа  $PbX_2$ . Четырехатомность свинца проявляется только въ его металло-органическихъ соединенияхъ (напр. въ  $Pb(CH_3)_4$ ,  $Pb(C_2H_5)_4$ ,  $Pb(C_2H_5)_3.OH$ , разсматриваемыхъ въ органической химіи), да еще въ двуокиси свинца  $PbO_2$ . Эта двуокись мало постоянна, не образуетъ кислотныхъ солей, и при дѣйствіи кислотъ легко отдаетъ кислородъ, превращаясь въ соли окиси свинца  $PbO$ . Она поэтому поспитъ какъ перекись, подобно перекиси барія  $BaO_2$ , и поэтому названа была *перекисью свинца*. Но болѣе внимательное изученіе ея свойствъ показываетъ полную аналогію ея съ двуокисями четырехатомныхъ элементовъ олова и кремнія ( $SnO_2$  и  $SiO_2$ ). Мы видѣли, что эти двуокиси имѣютъ кислотный характеръ и что онѣ суть кислотные ангидриды. Сопоставляя  $SiO_2$ ,  $SnO_2$  и  $PbO_2$  мы замѣчаемъ совершенно послѣдовательное измѣненіе ихъ свойствъ. Двуокись олова менѣе кислотна, менѣе постоянна, чѣмъ кремневый ангидридъ ( $SiO_2$ ). Двуокись свинца еще менѣе кислотна, но она все таки способна образовывать съ ѣдкими щелочами соли (напр.  $PbO_2.K_2$ ), сходныя съ солями оловянной кислоты ( $SnO_2.K_2$ ). Поэтому перекись свинца слѣдуетъ разсматривать какъ ангидридъ свинцовой кислоты ( $PbO_3.H_2$ ).

Обыкновеннѣйшія соединенія свинца составлены по типу  $PbX_2$  и называются *окисными*. Онѣ сходны въ нѣсколько отдаленной степени съ закисными соединениями олова, но представляютъ гораздо большее сходство съ соединениями барія; большая часть свинцовыхъ солей изоморфна съ баріевыми солями, — сѣрная соль обоихъ нерастворима

Окись свинца  $PbO$  получается обжиганіемъ свинца на воздухѣ. Будучи сплавлена, она застываетъ въ красновато-желтую массу, которая разсыпается на ромбическія

чешуйки; въ такомъ состояніи она называется *метомъ*. При осторожномъ обжиганіи свинца или же при накаливаніи гидрата или азотной соли свинца, окись свинца получается въ видѣ желтаго порошка и называется въ практическомъ *массикотомъ*.

Окись свинца имѣетъ сильно основныя свойства: она притягиваетъ на влажномъ воздухѣ угольный ангидридъ и сообщаетъ водѣ, растворяясь въ ней, нѣсколько щелочную реакцію. Подобно другимъ сильнымъ основаниямъ она обмыливаетъ жиры; съ льнянымъ масломъ образуетъ олифу.

Гидрокись свинца  $Pb(OH)_2$  осаждается ѣдкими щелочами изъ растворовъ свинцовыхъ солей, въ видѣ бѣлаго объемистаго осадка. Она нѣсколько растворима въ водѣ, придавая ей щелочную реакцію, и жадно притягиваетъ угольный ангидридъ, образуя угольную соль.

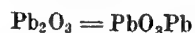
Если окись свинца накаливать на воздухѣ продолжительное время при температурѣ  $300^\circ - 400^\circ$ , то она поглощаетъ кислородъ и превращается въ ярко-красный порошокъ, называемый *сурикомъ*. Составъ его обыкновенно выражается формулою  $Pb_3O_4$ . Его можно разсматривать какъ соединеніе окиси свинца съ перекисью ( $Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$ ). Если сурикъ обрабатывать нѣсколько разведенною азотною кислотою, то окись свинца растворяется и остается нерастворимый въ азотной кислотѣ, чернубурый аморфный порошокъ — *перекись свинца*  $PbO_2$ . При дѣйствіи на эту перекись соляной кислоты выдѣляется хлоръ и образуется хлористый свинецъ:



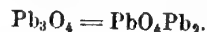
Сѣрная кислота выдѣляетъ изъ нея кислородъ, образуя сѣрную соль окиси свинца ( $PbSO_4$ ). Сѣрнистый ангидридъ соединяется съ нею съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, образуя сѣрную соль:  $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$ . При накаливаніи перекись свинца отдаетъ половину кислорода и переходитъ въ окись свинца.

Мы уже видѣли, что перекись свинца подобно двуокиси олова имѣетъ кислотный характеръ. Если перекись свинца нагревать съ

крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, то она растворяется, а по охлажденіи раствора выдѣляется въ большихъ кристаллахъ *свинцово-калиевая соль*  $PbO_3K_2 + 3H_2O$ , вполне сходная съ оловянно-калиевой солью  $SnO_3K_2 + 3H_2O$ . Если къ раствору этой соли въ ѣдкомъ кали прибавить щелочной растворъ окиси свинца, то выдѣляется желтый или красный осадокъ состава  $Pb_2O_3 + 3H_2O$ . Соединение это представляетъ свинцовую соль метасвинцовой кислоты  $PbO_3H_2$ :



Сурикъ же можно разсматривать какъ свинцовую соль нормальной свинцовой кислоты  $Pb(OH)_4$ , соответствующей  $Sn(OH)_4$  и  $Si(OH)_4$ :



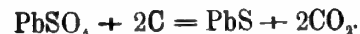
**Хлористый свинецъ**  $PbCl_2$  выдѣляется въ видѣ бѣлаго осадка, если къ раствору соли свинца прибавить растворимую хлористую соль или  $HCl$ . Въ холодной водѣ онъ почти нерастворимъ, но растворяется въ 30 частяхъ горячей воды; изъ этого раствора она кристаллизуется бѣлыми, блестящими иглами. При краснокальномъ жарѣ онъ плавится и застываетъ въ бѣлую роговидную массу.

**Иодистый свинецъ**  $PbI_2$  получается подобно хлористому свинцу въ видѣ желтаго осадка, весьма трудно растворимаго въ водѣ. Изъ горячаго раствора онъ кристаллизуется блестящими желтыми листочками гексагональной системы.

**Азотно-свинцовая соль**  $Pb(NO_3)_2$ , получаемая раствореніемъ свинца въ разведенной азотной кислотѣ, кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ (подобно бариевой соли) и растворяется въ 8 частяхъ воды. При красномъ жарѣ она плавится и разлагается на  $PbO$ , оксидъ и  $NO_2$ .

**Сѣрно-свинцовая соль**  $PbSO_4$  встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала *свинцоваго купороса* въ безводныхъ ромбическихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ тяжелымъ шпатомъ ( $BaSO_4$ ). Она выдѣляется въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка, при дѣйствіи сѣрной кислоты на растворы свинцовыхъ солей. Въ водѣ весьма трудно растворима; въ крѣпкой сѣрной кислотѣ она растворяется

нѣсколько. Накаленная съ углемъ, она разлагается по уравненію:



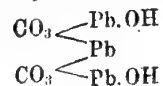
**Угле-свинцовая соль**  $PbCO_3$  въ самородномъ состояніи образуетъ бѣлую свинцовую руду. Она осаждается въ видѣ бѣлаго осадка, если къ азотно-свинцовой соли прибавить угле-аммоніевой соли. Углекалиевая и натріевая соли осаждаютъ основную соль, составъ которой измѣняется, смотря по температурѣ и крѣпости раствора. Подобная основная соль, имѣющая обыкновенно составъ  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ \*) добывается въ большихъ размѣрахъ дѣйствіемъ угольнаго ангидрида на уксусно-свинцовую соль и носитъ въ практикѣ названіе *свинцовыхъ бѣлилъ*.

Добываніе свинцовыхъ бѣлилъ производится по двумъ способамъ. По старому *голландскому способу*, свернутые свинцовые листы вставляютъ въ глиняные горшки, обливаютъ разведенной уксусной кислотой, закрываютъ горшки навозомъ и оставляютъ на продолжительное время. Тогда дѣйствіемъ уксусной кислоты на свинецъ образуется основная уксусно-свинцовая соль, которая угольнымъ ангидридомъ, выдѣляющимся при гніеніи навоза, превращается въ основную угольную соль. Такой рутинный способъ вытѣсненъ теперь почти вполне болѣе рациональнымъ, такъ называемымъ *французскимъ способомъ*. Растворяя глетъ въ уксусной кислотѣ, получаютъ основную соль и разлагаютъ ее струей угольнаго ангидрида.

Свинцовыя бѣлила употребляются для приготовленія бѣлой масляной краски. Такъ какъ онѣ дѣйствуютъ весьма ядовито, и кромѣ того, отъ сѣроводорода чернѣютъ, то ихъ теперь часто замѣняютъ цинковыми бѣлилами, или же баріевыми бѣлилами (сѣрно-баріевая соль).

**Сѣрнистый свинецъ**, образующій въ самородномъ состояніи свинцовый блескъ, выдѣляется въ видѣ чернаго аморфнаго осадка, при дѣйствіи сѣроводорода на раство-

\*) Строеніе ея, можно выразить формулою:



ры свинцовыхъ солей. Въ разведенныхъ кислотахъ онъ не растворяется.

Соединенія свинца ядовиты. Растворимыя соли имѣютъ сладковатый, вязущій вкусъ. Онѣ характеризуются слабыми реакціями; сероводородъ осаждаетъ изъ нихъ чернѣйшій сернистый свинецъ; серная кислота даетъ бѣлый осадокъ серной соли; іодистый калий осаждаетъ желтый іодистый свинецъ.

### В и с м у т ь.

Bi = 210.

Висмутъ (Bismuthum) составляетъ одну естественную группу съ сурьмой, мышьякомъ, фосфоромъ и азотомъ, образующими соединенія по типамъ  $MeX_3$  и  $MeX_5$ . Мы видѣли, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса этихъ элементовъ, металлоидный характеръ низшихъ членовъ постепенно переходитъ въ металлическій; кислотный характеръ ихъ окисловъ превращается въ основной. Окись сурьмы  $Sb_2O_3$  есть основаніе, а высшая степень окисленія  $Sb_2O_5$  представляетъ кислотный ангидридъ. Въ висмутѣ же вполнѣ уже проявляется металлическій характеръ. Онъ рѣзко отличается отъ предыдущихъ членовъ своею неспособностью образовать водородное соединеніе. Окись висмута  $Bi_2O_3$  есть основаніе, а высшая степень окисленія  $Bi_2O_5$  даетъ съ щелочами только весьма неопредѣленные соединенія, содержащіе какъ металлическая перекись и сходна по всему содержанию съ перекисью свинца.

Висмутъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ металлическомъ состояніи, или въ соединеніи съ серою (висмутовый блескъ). Онъ добывается изъ этихъ рудъ простымъ выплавленіемъ. Висмутъ представляетъ бѣлый, съ

красноватымъ отливомъ металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 9,9: Онъ весьма хрупокъ и легко превращается въ порошокъ. Онъ кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, близкихъ къ кубу. Плавится при  $267^\circ$  и возгоняется при высокой температурѣ. При обыкновенной температурѣ не измѣняется на воздухѣ; будучи накаленъ, онъ стараетъ въ желтую окись висмута  $Bi_2O_3$ . Въ соляной кислотѣ висмутъ не растворяется; кипящей крѣпкой серной кислотой превращается въ серную соль, съ выдѣленіемъ сернистаго ангидрида. Азотная кислота весьма легко растворяетъ висмутъ уже на холоду.

Растворы солей висмута разлагаются водою: осаждаются нерастворимыя основныя соли, а въ растворѣ остаются кислыя соли.

Хлористый висмутъ  $BiCl_3$  образуется при дѣйствіи хлора на нагрѣтый висмутъ, или же при раствореніи висмута въ царской водкѣ. Онъ представляетъ бѣлую, мягкую массу, которая легко плавится и перегоняется. Растворъ его въ соляной кислотѣ мутится отъ прибавленія воды, при чемъ выдѣляется бѣлый кристаллическій осадокъ хлорокиси висмута  $BiOCl$ :



Въ такой легкой разлагаемости хлористаго соединенія проявляется еще металлоидный характеръ висмута.

Бромистое и іодистое соединенія,  $BiBr_3$  и  $BiI_3$ , весьма сходны съ хлористымъ. Галогидныхъ соединеній типа  $BiX_3$  неизвѣстно.

Окись висмута  $Bi_2O_3$ , получаемая сжиганіемъ висмута или наваливаніемъ гидрата, представляетъ желтый, нерастворимый въ водѣ порошокъ.

Нормальный гидратъ висмута  $Bi(OH)_3$ , въ свободномъ состояніи неизвѣстенъ. Если къ раствору висмутовой соли прибавить ѣдкаго кали, то выдѣляется гидратъ  $BiO.OH$ . въ видѣ бѣлой аморфной массы, нерастворимой въ ѣдкихъ щелочахъ.

Если черезъ растворъ ѣдкаго кали, въ которомъ, размѣшана окись висмута, пропускать хлоръ, то выдѣляется

крово-красный осадок висмутовой кислоты  $\text{HBiO}_3$  или  $\text{H}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ , которая при слабом нагревании переходит в висмутовый ангидрид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При накаливании ангидрид разлагается на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ ; действием на него соляной кислоты выделяется хлор и образуется хлористый висмут  $\text{BiCl}_3$ .

Соли окиси висмута производятся или от нормальной гидрата  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  или от метагидрата  $\text{BiO} \cdot \text{OH}$ : последние образуются из первых действием воды.

Азотно-висмутовая соль  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , получаемая растворением висмута в азотной кислоте; кристаллизуется с  $5\text{H}_2\text{O}$  большими прозрачными таблицами. В небольшом количестве воды она растворяется без изменения, избытком же воды раствор мутится и выделяет белый творожистый осадок, состоящий из основных солей, в. т.  $\text{Bi} \begin{cases} \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$ ; осадок этот составляет употребляемое в медицине «magisterium bismuthi».

Серно-висмутовая соль  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ; получаемая растворением висмута в серной кислоте, кристаллизуется мелкими иглами. Угле-висмутовая соль составлена по формуле  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ .

Сернистый висмут  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в самородном состоянии образует висмутовый блеск, и осаждается из растворов солей висмута, действием сероводорода в виде черного порошка. В отличие от сернистой сурьмы и мышьяка, он не способен образовывать сульфосолей (стр. 216).

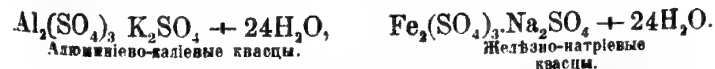
Сплавы висмута отличаются большой легкоплавкостью и употребляются для припоев. Многие из них плавятся ниже  $100^\circ$ . Так сплав 4 ч. висмута, 1 ч. кадмия, 1 ч. цинка и 2 ч. свинца (металл Wood'a) плавится уже при  $65^\circ$ .

### МЕТАЛЛЫ АЛЮМИНІЕВОЙ ГРУППЫ.

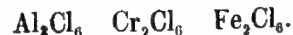
Металлы алюминий, хромъ, марганецъ, желѣзо, кобальтъ и никкель обыкновенно причисляютъ къ одной группѣ, называемой *железной группой*. Действительно эти металлы представляютъ весьма много сходства. Всѣ они образуютъ окиси типа  $\text{R}_2\text{O}_3$ :



Последние три окисла мало постоянны, но первые три весьма прочны, изоморфны и представляютъ почти полную аналогию по всемъ свойствамъ ихъ соединений. Гидраты этихъ окисловъ  $\text{R}_2(\text{OH})_6$  суть основания, мало энергичныя, неспособныя соединяться съ слабыми кислотами, в. т. съ угольной и сернистой. Особенно характерны ихъ серныя соли, образующія съ серно-щелочными солями двойныя соли, которыя кристаллизуются съ  $24\text{H}_2\text{O}$ , въ правильныхъ октаэдрахъ и называются *квасцами*:



Хлористыя соединенія ихъ составлены по формуламъ:



Определение плотности пара ихъ показываетъ, что типы ихъ выражаются не простыми формулами  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , а двойными.

На основаніи этого принимаютъ, что въ окисныхъ соединеніяхъ алюминія, хрома, марганца, эти металлы четырехвалентны; что два атома ихъ, соединяясь между собою двумя единицами сродства, образуютъ одну шестивалентную группу, способную насыщаться 6-ю единицами сродства:

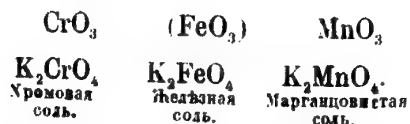


Эти окисные соединения, поэтому, составлены аналогично соединениям четырехатомного углерода:



Желѣзо, кромѣ окисныхъ соединений, образуетъ еще закисные соединения, составленные по типу  $\text{FeX}_2$ , въ которыхъ желѣзо является двуатомнымъ. Подобныя соединения даютъ также марганецъ, кобальтъ и никкель; соединения эти сходны и изоморфны не только между собою, но и съ соединениями металловъ магниевой группы. Такъ серныя соли ихъ кристаллизуются съ  $7\text{H}_2\text{O}$  и образуютъ съ серно-калиевой солью двойныя соли, кристаллизующіяся съ  $6\text{H}_2\text{O}$ ; напр.  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (срав. стр. 328).

Наконецъ желѣзо, хромъ и марганецъ образуютъ еще высшія кислородныя соединения, имѣющія кислотный характеръ:



На основаніи всего этого алюминій, хромъ, желѣзо марганецъ, кобальтъ и никкель причисляли къ одной группѣ.

Таковы были воззрѣнія, господствовавшія до послѣдняго времени. Однако, основанная на законѣ періодичности атомныхъ вѣсовъ, естественная система элементовъ выставляетъ разсматриваемыя отношенія въ другомъ свѣтѣ. Мы уже неоднократно видѣли, что характеръ и сходство соединений опредѣляются весьма часто не сходствомъ металловъ въ отдѣльности, но типомъ (или строеніемъ), по которому соединения составлены (срав. стр. 337). Поэтому сходства нѣкоторыхъ соединений недостаточно для того, чтобы причислять металлы къ одной группѣ. Замѣчаемыя сходства разсматриваемыхъ металловъ, въ нѣкоторомъ отношеніи, напоминаютъ сходства существующія между металлами, стоящими въ 9-омъ горизонтальномъ ряду естественной системы.

Алюминій ясно различается отъ хрома и желѣза, и его аналоговъ неспособностью образовывать соединения низ-

шаго и высшаго типовъ. По величинѣ атомнаго вѣса (27,3) алюминій принадлежитъ къ третьей группѣ періодической системы элементовъ, низшимъ членомъ которой является боръ. Элементы этой группы трехатомны (напр.  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Трехатомности алюминія повидимому противорѣчитъ то обстоятельство, что галоидныя соединения алюминія, плотность пара которыхъ опредѣлена, выражаются не формулами  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ , но удвоенными формулами  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . Но мы знаемъ съ другой стороны, что металло-органическія соединения алюминія сопоставлены формуламъ  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Изъ нихъ ясно слѣдуетъ трехатомность алюминія, такъ какъ металлоорганическія соединения служатъ наиболее вѣрнымъ средствомъ для опредѣленія атомности элементовъ (срав. также стр. 370). Существованіе частицъ  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  поэтому, вѣроятно, слѣдуетъ объ снить полимеризацію простыхъ частицъ  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$ ; подобно тому какъ мышьяковистый ангидридъ ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) образуетъ полимерную частицу  $\text{As}_4\text{O}_6$  ( $= \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ).

Отношеніе алюминія къ бору примѣрно такое, какъ отношеніе кремнія къ углероду. Гидратъ бора имѣетъ характеръ слабой кислоты; подобно тому гидратъ алюминія проявляетъ еще слабо кислотныя свойства и способенъ образовывать металлическія соли, преимущественно со щелочами. Но основной характеръ гидрата алюминія, хотя довольно слабый (вслѣдствіе большаго атомнаго вѣса алюминія), значительно превышаетъ кислотный. Сходство алюминія и бора проявляется, между прочимъ и въ томъ, что хлористыя соединения ихъ способны соединяться съ  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5\text{O}$ , образуя соединения  $\text{BCl}_3 \cdot \text{PCl}_3\text{O}$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_3\text{O}$ .

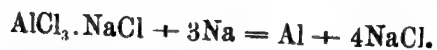
## 1. Алюминій.

$\text{Al} = 27,3.$

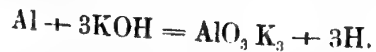
Алюминій весьма распространенъ на земной поверхности. Въ видѣ окиси онъ образуетъ окристаллизованные минералы *рубинъ*, *сафиръ*, *корундъ* и, въ менѣе чистомъ

видѣ, *шириель*; въ видѣ гидрата онъ составляетъ *баукситъ*. Обыкновенно же алюминій встрѣчается въ видѣ кремневой соли, образующей съ другими кремневыми солями сложные силикаты, к. т. полевой шпатъ и слюду, которые составляютъ главную составную часть многихъ горныхъ породъ. Вывѣтриваніемъ этихъ сложныхъ силикатовъ, дѣйствіемъ воды и угольнаго ангидрида воздуха, силикаты щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ растворяются водою, а нерастворимая кремне-алюминіевая соль отлагается, въ болѣе или менѣе чистомъ состояніи, въ видѣ мергеля, глины и каолина. Въ соединеніи съ фторомъ и натріемъ алюминій образуетъ минералъ *криолитъ*.

Металлическій алюминій получается накаливаніемъ хлористаго алюминія, или лучше двойной соли хлористаго алюминія и хлористаго натрія, съ металлическимъ натріемъ:



Онъ представляетъ серебристо-бѣлый, блестящій металлъ, который весьма тягучъ и ковокъ и можетъ быть вытягиваемъ въ тонкую проволоку и листы. Удѣльный вѣсъ алюминія 2,56—слѣдовательно онъ принадлежитъ къ легкимъ металламъ (стр. 255). Онъ плавится при красной-капильной жарѣ, но не возгоняется. При обыкновенной температурѣ, и даже при накаливаніи, онъ почти не измѣняется на воздухѣ; при накаливаніи въ кислородѣ тонкіе листы сгораютъ яркимъ свѣтомъ. Отъ дѣйствія азотной кислоты алюминій не измѣняется, сѣрная кислота растворяетъ его только при кипяченіи, въ соляной же кислотѣ онъ легко растворяется уже на холоду. Растворъ ѣдкаго кали или натра также легко растворяетъ алюминій, съ выдѣленіемъ водорода:

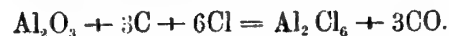


Металлическій алюминій употребляется, вслѣдствіе его постоянности на воздухѣ для изготовленія многихъ предметовъ роскоши. Сплавъ мѣди съ 10—12% алюминія

весьма хорошо отливается и куется, весьма твердъ не измѣняется на воздухѣ и имѣетъ цвѣтъ и блескъ золота. Онъ называется *алюминіевою бронзою* и примѣняется для изготовленія различныхъ предметовъ к. т. карманныхъ часовъ и химическихъ вѣсовъ.

Алюминій образуетъ соединенія только по типу  $\text{AlX}_3$ , или  $\text{Al}_2\text{X}_3$  (стр. 379), называемыя окисными соединеніями. Растворимыя въ водѣ соли его имѣютъ кислую реакцію и сладковатый вязущій вкусъ.

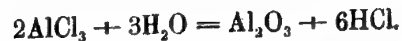
Хлористый алюминій  $\text{AlCl}_3$ , или  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  образуется дѣйствіемъ хлора на нагрѣтый алюминій, или при накаливаніи смѣси окиси алюминія и угля въ струѣ хлора:



Уголь и хлоръ въ отдѣльности не реагируютъ на окись алюминія; при совмѣстномъ же дѣйствіи, вслѣдствіе сродства углерода къ кислороду и хлора къ алюминію, происходитъ указанное разложеніе. Мы видѣли подобное отношеніе при борѣ и кремніи.

Хлористый алюминій возгоняется бѣлыми гексагональными табличками. Онъ довольно летучъ, но плавится только подъ усиленнымъ давленіемъ. Плотность пара его найдена + 133,5 (H = 1), соответственно частичной формулѣ  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  = 267. Теплосмкость алюминія показываетъ, что атомный вѣсъ его 27,3.

Хлористый алюминій жадно притягиваетъ влагу и расплывается на воздухѣ. Изъ яркаго воднаго раствора хлористаго алюминія (получаемаго раствореніемъ окиси или гидрата въ соляной кислотѣ) выдѣляются расплывчатые кристаллы  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Если водный растворъ выпарить, то весь хлористый алюминій разлагается водою на окись алюминія и хлороводородъ:



Хлористый алюминій легко соединяется съ многими хлористыми металлами, образуя двойныя соли, напр.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$ . Растворы этихъ солей могутъ быть выпариваемы безъ разложенія. Натріевая соль служитъ

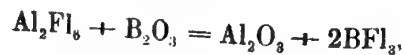
для добыванія металлическаго алюминія. Если накалить аммоніевую соль  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , то получается безводный хлористый алюминій. Хлористый алюминій соединяется также съ многими галогидными соединениями металловъ; напр.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_3$ .

**Бромистый алюминій**  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ , получаемый подобно хлористому, образуетъ блестящіе листочки, плавится при  $90^\circ$  и кипитъ при  $265-270^\circ$ . Плотность его пара = 267,4 ( $\text{H} = 1$ ), соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . Онъ вполне сходенъ съ хлористымъ алюминіемъ.

**Иодистый алюминій**  $\text{Al}_2\text{I}_6$  получается нагреваніемъ алюминіевыхъ опилокъ съ іодомъ. Бѣлая кристаллическая масса, дымящаяся на воздухѣ; плавится при  $185^\circ$  и перегоняется около  $400^\circ$ .

**Фтористый алюминій**  $\text{Al}_2\text{F}_6$  или  $\text{AlF}_3$ , получается дѣйствіемъ фтороводорода на накаленный гидратъ или окись алюминія. Онъ нерастворимъ въ водѣ, не разлагается кислотами и вообще весьма постояненъ. При сильномъ накаленіи онъ возгоняется ромбоэдрически. Съ фтористыми щелочными металлами онъ образуетъ нерастворимыя двойныя соли. Соединеніе  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  встрѣчается въ Гренландіи значительными залежами, въ видѣ минерала *криолита*, и служитъ для добыванія соды (ср. стр. 300).

**Окись алюминія**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или *глиноземъ* встрѣчается въ природѣ, окристаллизованная въ гексагональныя призмы и окрашенная посторонними примѣсами, въ видѣ *рубина*, *сафира* и *корунда*. Нечистый корундъ, содержащій кремнеземъ и окись желѣза, называется *шмирзелемъ* и употребляется для полированія стекла. Минералы эти имѣютъ удѣльный вѣсъ 3,9 и обладаютъ большою твердостью, не много уступающей твердости алмаза. Искусственнымъ путемъ окись алюминія получается накалываніемъ гидрата, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, плавящагося въ пламени гремучаго газа въ прозрачное стекло. Если накалить смѣсь фтористаго алюминія и борнаго ангидрида при бѣлокалидномъ жарѣ, то улетучивается фтористый боръ и остается окись алюминія въ кристаллическомъ видѣ:



Прокаленная и кристаллическая окись алюминія не растворяется въ кислотахъ; для разложенія, ее сплавля-

ютъ съ ѣдкими щелочами или съ кислотою сѣрно-калиевою солью ( $\text{KHSO}_4$ ).

**Гидраты алюминія.** Нормальный гидратъ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  встрѣчается въ природѣ въ видѣ довольно рѣдкаго минерала *идрагиллита*. Гидратъ  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  образуетъ *диаспоръ*. *Бокситъ* (*Bauxit*) встрѣчаемый значительными залежами (напр. на Кавказѣ) и употребляемый въ техникѣ для добыванія алюминіевыхъ соединений, есть изоморфная смѣсь гидрата  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  съ окисью желѣза.

Нормальный гидратъ получается въ видѣ бѣлой объемистой студени, если растворимую алюминіевую соль осаждаютъ амміакомъ или углещелочными солями (въ послѣднемъ случаѣ освобождается угольный ангидридъ). Свѣже осажженный гидратъ легко растворяется въ кислотахъ и ѣдкихъ щелочахъ; но высушиваніемъ и долгимъ стояніемъ подъ водою, не измѣняя своего состава, онъ дѣлается трудно растворимымъ. При осторожномъ нагреваніи гидратъ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  переходитъ въ гидратъ  $\text{AlO}(\text{OH})$ , а затѣмъ въ безводную окись.

Студенистый гидратъ алюминія обладаетъ способностью увлекать и осаждать многія красящія вещества изъ растворовъ ихъ, образуя съ ними окрашенные осадки, называемые *лаками*. На этомъ основано употребленіе гидрата алюминія въ красильномъ дѣлѣ, какъ *протрава*. Для протравы тканей обыкновенно берется уксусно-алюминіевая соль. Пропитанная этой солью ткань сушатъ водянымъ паромъ; тогда весьма непрочная уксусная соль разлагается: выделяется уксусная кислота, а освободившійся гидратъ алюминія осаждается на волокнахъ. Если затѣмъ такую протравленную ткань опустить въ растворъ красящаго вещества, то краска увлекается глиноземомъ и удерживается имъ въ волокнахъ. Вмѣсто уксусной соли теперь употребляется алюминатъ натрія, дѣйствующій подобнымъ образомъ.

Свѣже-осажденный гидратъ алюминія растворяется въ растворѣ хлористаго алюминія или уксусной соли. Если такой растворъ подвергнуть діализу (стр. 231), то алюминіевая соль, какъ кристаллондъ, просачивается, а въ діализаторѣ остается частый водный растворъ гидрата алюминія. Такой растворъ имѣетъ щелочную реакцію; онъ легко свертывается (подобно раствору бѣлковины) отъ небольшого количества кислотъ, щелочей и многихъ солей—растворимый гидратъ превращается въ нерастворимый студенистый.

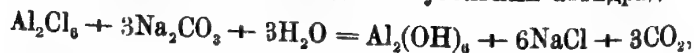
Гидратъ алюминія проявляетъ слабощелочный характеръ и способенъ образовывать съ сильными основаниями

к. т. со щелочами, солеобразныя соединения. Если раствор окиси алюминія въ жидких щелочахъ осторожно выпарить или же прибавить спиртъ, то выдѣляются бѣлыя аморфныя соединенія:  $\text{AlO} \cdot \text{OK}$ ,  $\text{AlO} \cdot \text{ONa}$  и  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ ; калиевое соединеніе можетъ быть получено въ кристаллахъ. Соединенія эти, называемыя *алюминатами*, весьма непрочны; угольный ангидридъ выдѣляетъ изъ растворовъ ихъ гидратъ алюминія.

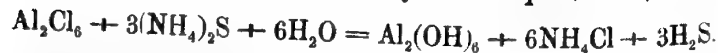
Подобными соединеніями представляются многіе самородные минералы. Такъ *штинелъ* преимущественно состоитъ изъ алюмината магнія  $\text{AlO} \cdot \text{O} \text{---} \text{Mg}$ ; *хризобериллъ* есть алюминатъ бериллія

$\text{AlO} \cdot \text{O} \text{---} \text{Be}$ , а *санитъ* алюминатъ цинка  $\text{AlO} \cdot \text{O} \text{---} \text{Zn}$ .

Основной характеръ гидрата алюминія преобладаетъ надъ кислотнымъ, но онъ столь слабъ, что слабыя кислоты, в. т. угольная, сѣрнистая, сѣроводородъ, не образуютъ солей съ алюминіемъ. Если къ раствору соли алюминія прибавить угле-щелочной соли, то выдѣляется гидратъ алюминія и освобождается угольный ангидридъ:

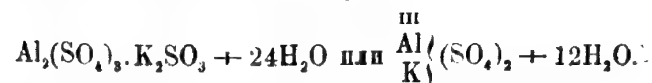


Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ и сѣрнистыя щелочи:

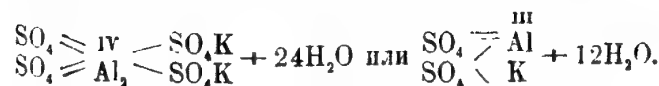


**Сѣрно-алюминіевая соль**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется изъ крѣпкаго воднаго раствора съ  $18\text{H}_2\text{O}$  въ тонкихъ перламутровыхъ листочкахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. При нагреваніи она плавится и отдаетъ кристаллизационную воду. Для полученія ея, чистую глину (каолинъ)—кремнеалюминіевую соль—разлагаютъ сѣрной кислотой, или же растворяютъ гидратъ алюминія, получаемый при разработкѣ криолита, въ сѣрной кислотѣ. Если къ раствору сѣрной соли прибавить недостаточное количество амміака, то выдѣляются основныя сѣрно-алюминіевыя соли. Подобныя основныя соли встрѣчаются въ природѣ; такъ, минералъ *алюминитъ*, служащій для приготовленія квасцовъ, имѣетъ составъ  $\text{Al}_2\left\{ \begin{matrix} (\text{OH})_4 \\ \text{SO}_4 \end{matrix} \right\} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

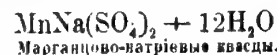
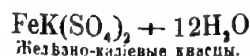
Сѣрно-глиноземная соль способна образовывать съ сѣрнощелочными солями весьма характерныя двойныя соли, называемыя *квасцами* и съ давнихъ временъ употребляемыя въ технику (*Alumen* — откуда и названіе алюминія). Соли эти составлены по формулѣ:



Строеніе ихъ можетъ быть выражено формулами:



Калій въ этихъ соляхъ можетъ быть замѣненъ натріемъ, аммоніемъ, рубидіемъ, цезіемъ, а также талліемъ. Подобныя двойныя соли образуютъ также окиси желѣза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и марганца ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ );



Всѣ эти соединенія кристаллизуются большими правильными октаэдрами или кубами и образуютъ изоморфныя смѣси.

Самая употребительная изъ этихъ солей *алюминіевые* или *обыкновенные квасцы*  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующіеся въ большихъ безцвѣтныхъ октаэдрахъ. Они растворяются въ 8 ч. воды при средней температурѣ и въ  $\frac{1}{8}$  ч. горячей воды. Растворъ имѣетъ кислую реакцію и сладковатый вязущій вкусъ. Надъ сѣрной кислотой квасцы вывѣтриваются и отдаютъ 9 (или 18)  $\text{H}_2\text{O}$ . При нагреваніи они плавятся въ кристаллизационной водѣ, отдаютъ всю воду и превращаются въ бѣлую объемистую массу—*обожженные квасцы*. Если къ горячему раствору квасцовъ прибавить немного углекалиевой или угленатріевой соли, то выдѣляющійся сначала осадокъ снова растворяется: изъ такого щелочнаго раствора квасцы кристаллизуются кубами—*кубическіе квасцы*. Если же прибавить больше угленатріевой соли, то получается осадокъ состава  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ . Подобный составъ имѣетъ

самородный *квасцовый камень*, встречаемый значительными залежами въ Италіи и въ Венгріи.

Добываніе квасцовъ нѣсколько различно, смотря по употребляемымъ матеріаламъ. 1) Квасцовый камень обжигаютъ и массу выщелачиваютъ водою. При этомъ растворяются квасцы и остается окись алюминія. Изъ такого раствора квасцы кристаллизуются въ комбинаціи отквасра съ кубическими площадками (*кубическіе или римскіе квасцы*). 2) Самымъ обыкновеннымъ матеріаломъ для добыванія квасцовъ прежде служилъ *квасцовый шиферъ*, состоящій изъ глины, перемѣшанной съ желѣзнымъ колчеданомъ ( $\text{FeS}_2$ ) и бурнымъ углемъ. Оставляя измельченный матеріалъ продолжительное время на воздухѣ, и обжигая его слабо, достигаютъ превращенія  $\text{FeS}_2$  въ  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; образовавшаяся сѣрная кислота дѣйствуетъ на глину и образуетъ сѣрноалюминіевую соль. Массу выщелачиваютъ водою, прибавляютъ сѣрнокаліевой соли и кристаллизуютъ. 3) Теперь, по дешевизнѣ сѣрной кислоты, прямо разлагаютъ глину сѣрной кислотою и смѣшиваютъ растворъ сѣрно-алюминіевой соли съ сѣрно-каліевою солью. 4) Весьма выгоднымъ матеріаломъ для добыванія гидрата алюминія и квасцовъ служатъ также бонты (стр. 383) и криолитъ. Превращеніе криолита въ угленатріевую соль (соду) и гидратъ алюминія изложено уже на стр. 300. Подобнымъ образомъ разрабатывается и бонты; славляя его съ угленатріевою солью получаютъ алюминатъ натрія и осаждаютъ изъ воднаго раствора его угольной кислотою гидратъ алюминія.

*Аммоніевые квасцы* вполне сходны съ калиевыми, хорошо кристаллизуются, и часто замѣняютъ теперь, по причинѣ большей дешевизны, въ технику калиевые квасцы. *Натріевые квасцы* гораздо легче растворимы и трудно кристаллизуются.

Употребляемые въ технику квасцы по возможности должны быть свободны отъ желѣза, присутствіе котораго препятствуетъ примѣненію ихъ въ красильномъ дѣлѣ. Поэтому хорошо кристаллизующіеся и легко очищаемые калиевые и аммоніевые квасцы предпочитаютъ натріевымъ. Однако употребленіе квасцовъ все болѣе и болѣе теперь вытѣсняется сѣрно-алюминіевою солью и алюминатомъ натрія, получаемые теперь въ совершенно чистомъ, свободномъ отъ желѣза, видѣ.

**Фосфорно-алюминіевая соль**  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  осаждается изъ растворовъ алюминіевыхъ солей дѣйствіемъ фосфорнонатріевої соли, въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, содержащаго воду; она легко растворяется въ кислотахъ, за исключеніемъ уксусной кислоты.

**Алюминіевые силикаты.** Между сложными алюминіевыми силикатами наиболѣе распространены *полевой шпатъ*  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8$  и *слюда*, которые вмѣстѣ съ кварцомъ составляютъ гранитъ. Выщелачиваніемъ сложныхъ силикатовъ, дѣйствіемъ угольнаго ангидрида и воды, силикаты щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ растворяются и уносятся водою, а остается кремне-алюминіевая соль, въ видѣ *глины*. Самая чистая глина, совершенно бѣлаго цвѣта, называется каолиномъ или *фарфоровою глиною*. Въ Россіи самымъ лучшимъ каолиномъ славится глуховскій. Каолинъ обыкновенно составленъ по формулѣ  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Перемѣшанная съ водою глина образуетъ вязкую пластическую массу, которая тѣмъ пластичнѣе тѣмъ чище глина. Высушивая и обжигая эту массу получаютъ крѣпкую пористую массу, огнеупорность которой возрастаетъ по мѣрѣ чистоты глины. На этихъ свойствахъ глины основано приготовленіе глиняныхъ издѣлій, начиная отъ кирпича до фарфора.

Для изготовленія *фарфора* готовятъ тѣсную смѣсь каолина, полевого шпата и кварцеваго песку. При сильномъ обжиганіи легкоплавкій полевой шпатъ наполняетъ поры неплавкаго каолина и образуетъ съ нимъ спѣшущую, просвѣчивающую массу. Обжигая чистый каолинъ безъ полевого шпата получаютъ пористую массу, пропускающую воду, которая называется *фаянсомъ*. Чтобы придавать фаянсовой посудѣ непроницаемость, ее покрываютъ *глазурью*, то есть слоемъ легкоплавкаго силиката. Для этого обожженные предметы погружаютъ въ воду, въ которой размѣшанъ тонкій порошокъ полевого шпата. Пористая масса всасываетъ воду и покрывается слоемъ порошка, который на вторичномъ обжиганіи плавится и покрываетъ поверхность прозрачнымъ слоемъ. Обыкновенная глиняная посуда изготовляется изъ нечистой глины. Глазированіе ея обыкновенно производятъ такимъ образомъ, что въ обжигательную печь бросаютъ поваренную соль; послѣдняя разлагается влагою на  $\text{HCl}$  и окись натрія, которая соединяясь съ глиною покрываетъ поверхность легкоплавкимъ силикатомъ.

**Ультрамаринъ.** Встрѣчаемый въ природѣ (въ Сибіри)

минералъ *лазоревый камень* (мелко истолченный порошок которого прежде употреблялся какъ драгоцѣнная синяя краска, подъ названіемъ *ультрамарина*) представляетъ соединеніе силикатовъ алюминія и натрія съ сѣрнистыми соединеніями натрія. Въ настоящее время ультрамаринъ добывается искусственнымъ путемъ въ значительныхъ массахъ. Для полученія его смѣсь глины, соды (или сѣрно-натріевой соли), угля и сѣры накаливаютъ въ тиглѣ безъ доступа воздуха. Тогда сначала получаютъ зеленую массу, называемую *зеленымъ ультрамариномъ*. Ее промываютъ водою, высушиваютъ, смѣшиваютъ съ сѣрою и слабо накаливаютъ при доступѣ воздуха, до полученія желаемого голубаго оттѣнка — *синій ультрамаринъ*. Причину окрашиванія приписываютъ сложному многосѣрнистому соединенію, природа котораго еще не установлена. Дѣйствіемъ соляной кислоты синій, какъ и зеленый ультрамаринъ обезцвѣчивается и разлагается, при чемъ выделяются сѣроводородъ и сѣра — реакція указывающая на присутствіе въ ультрамаринѣ многосѣрнистыхъ щелочей.

Алюминій и боръ (ср. стр. 379) принадлежатъ къ группѣ III періодической системы элементовъ, въ которой затѣмъ слѣдуютъ двѣ подгруппы, составленныя изъ аналогичныхъ элементовъ трехъ большихъ періодовъ, проявляющихъ двойную періодичность (ср. стр. 247). Первая болѣе основная *подгруппа* обнимаетъ элементы скандій (Sc), иттрій (Y), лантанъ (La) и эрбій (Er), соответствующіе щелочно-земельнымъ элементамъ (Ca, Sr и Ba) группы II. Скандій открытъ только въ послѣднее время шведскимъ химикомъ Нильсономъ, который придаетъ ему положеніе въ системѣ, занимаемое теоретическимъ элементомъ эаборомъ Менделѣева. Иттрій, лантанъ и эрбій только весьма мало обследованы, такъ что отношенія ихъ къ системѣ еще не установлены окончательно. Встрѣчаясь въ природѣ всегда вмѣстѣ въ немногихъ, весьма рѣдкихъ минералахъ, ихъ соединяютъ въ одну группу *церитовыхъ* или *кадолитовыхъ* металловъ (см. стр. 395). Къ нимъ относятся также церій (Ce) и диимъ

(Di), принадлежащіе по величинѣ атомнаго вѣса въ 3-му большому періоду, проявляющему въ среднихъ членахъ повидимому нѣсколько своеобразный характеръ.

Вторая подгруппа группы III вполне ясно охарактеризована и обнимаетъ болѣе отрицательные, тяжелые металлы: галлій (Ga), индій (In) и таллій (Tl). Они составляютъ вполне аналогичные члены трехъ большихъ періодовъ и находятся въ тѣсной связи съ предидущими и послѣдующими членами:

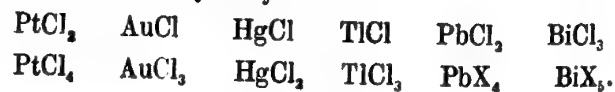
Cu 63	Zn 65	Ga 69	—	As 75
Ag 107	Cd 111	In 113	Sn 118	Sb 122
Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 200

Такимъ положеніемъ галлія, индія и таллія въ періодической системѣ опредѣляется до значительной степени весь ихъ характеръ; во всѣхъ направленіяхъ проявляются явные законности, какъ это видно надъ удѣльными вѣсами, точками плавленія и другими физическими свойствами свободныхъ элементовъ:

	Ga	In	Tl
Атомные вѣса	69,9	113,4	204
Удѣльные вѣса	5,9	7,4	11,8
Точки плавленія	29,5°	176°	290°

Принадлежа къ группѣ III періодической системы, Ga, In и Tl образуютъ соединенія трехатомнаго типа, сходныя въ многихъ отношеніяхъ съ соединеніями алюминія. Однако таллій, подобно другимъ элементамъ съ высокимъ атомнымъ вѣсомъ (Au, Hg, Pb, Bi), проявляетъ нѣкоторыя отступленія отъ групповыхъ свойствъ, что особенно проявляется въ его способности образовывать соединеніе не только типа  $TlX_3$ , но и типа  $TlX$ , въ кото-

рыхъ онъ является элементомъ одноатомнымъ. Но если имѣть въ виду, что таллій принадлежитъ къ 4-му большому періоду (Pt, Au; Hg, Tl, Pb и Bi), то мы замѣчаемъ, что формы соединений этихъ элементовъ обнаруживаютъ замѣчательную законность, какъ по низшему, такъ и по высшему типу:



## 2. Галлій.

G = 69,9

Галлій былъ открытъ въ 1875 году французскимъ химикомъ Лекокомъ де Буабординъ помощью спектральнаго анализа, въ цинковой обманкѣ, встрѣчаемой въ Пьерфитѣ. Уже въ 1870 году Менделѣевъ, на основаніи данной имъ таблицы періодической системы элементовъ, предсказалъ существованіе металла (стоящаго между алюминіемъ и индіемъ, съ атомнымъ вѣсомъ близкимъ къ 68), названнаго имъ экаалюминіемъ, свойства котораго до значительной степени опредѣлялись его положеніемъ въ системѣ. Почти полное согласіе этихъ теоретически выведенныхъ свойствъ съ наблюденными экспериментально надъ галліемъ, а главнымъ образомъ установленіе атомнаго вѣса галлія = 69,9, подтверждаютъ тождество экаалюминія съ галліемъ — результатъ, составляющій въ химіи научный подвигъ, вполне уподобляемый вычисленію планеты непуна.

Галлій пока полученъ только въ весьма небольшомъ количествѣ, и еще мало обследованъ. Онъ главнымъ образомъ характеризуется своимъ спектромъ, состоящимъ изъ двухъ фіолетовыхъ линій. Въ свободномъ состояніи онъ былъ выдѣленъ электролизомъ амміачнаго раствора сѣрной соли, и представляетъ бѣлый твердый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 5,9. Точка плавленія его 29,5°. На воздухѣ галлій окисляется только поверхностно; водою онъ не измѣняется. Подобно алюминію легко растворяется

въ соляной кислотѣ, азотная же кислота не дѣйствуетъ на него.

Соединенія галлія пока только обследованы въ качественномъ отношеніи. Сѣроводородъ осаждаетъ его только изъ уксуснокислаго раствора. Особенно замѣчательно, что сѣрногалліевая соль съ сѣрноюаммоніевой солью даетъ двойную соль, вполне сходную съ квасцами и кристаллизующуюся въ октаэдрахъ. Этимъ установлена аналогія галлія съ алюминіемъ. Галлій по этому трехатоменъ; окись его должна быть составлена по формулѣ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 3. Индій.

Jn = 113,4.

По нѣкоторому сходству индія съ цинкомъ, его прежде принимали за металлъ двуатомный, соединенія котораго составлены по типу JnX<sub>2</sub>, изъ чего атомный вѣсъ индія выводился равнымъ 75,6. Однако, опредѣленіе теплоемкости индія, показало, что атомный вѣсъ его = 113,4 что поэтому соединенія индія составлены по типу JnX<sub>3</sub> т. е. что индій трехатоменъ. По установленной такимъ образомъ величинѣ атомнаго вѣса, индій принадлежитъ къ группѣ алюминія, что и выражается въ нѣкоторомъ сходствѣ индіевыхъ соединений съ алюминіевыми.

Индій впервые открытъ былъ посредствомъ спектральнаго анализа, по прекрасной синей линіи, характеризующей его спектръ. Онъ встрѣчается, въ незначительномъ количествѣ, въ видѣ сѣрнистаго соединенія, въ нѣкоторыхъ цинковыхъ обманкахъ, въ Фрейбергѣ и на Гарцѣ. При обжиганіи цинковой обманки, сѣрнистый индій окисляется въ сѣрную соль, изъ которой цинкъ вытѣсняется индіемъ.

Металлическій индій представляетъ серебристо-бѣлый, мягкій и тягучій металлъ, который не окисляется на воздухѣ. Удѣльный вѣсъ его 7,42; онъ плавится при 176° и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. Накаленный на воздухѣ стараетъ синимъ пламенемъ. Въ соляной и сѣрной кислотахъ индій растворяется трудно, но легко въ азотной кислотѣ.

Хлористый индій JnCl<sub>3</sub>, получаемый дѣйствіемъ хлора на индій, или на накаленную смѣсь окиси индія съ углемъ, образуетъ бѣлую массу, которая возгоняется блестящими листочками, расплывающимися на воздухѣ. Плотность пара хлористаго индія найдена = 110, соответственно молекулярной формулѣ JnCl<sub>3</sub> = 219.

Окись индія Jn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получаемая накалываніемъ гидрата, представляетъ желтый порошокъ.

Гидратъ индіа  $Jn(OH)_2$  осаждается изъ растворовъ солей индіа щелочами, въ видѣ студенистаго осадка, растворимаго въ водѣ кали или натрія.

Азотно-индіевая соль  $Jn(NO_3)_2$  кристаллизуется бѣлыми расплывающимися иглами.

Сѣрно-индіевая соль  $Jn_2(SO_4)_3$  образуетъ камедистый гидратъ съ  $3H_2O$ , который при  $300^\circ$  превращается въ безводную соль. Она образуетъ съ сѣрно-калиевой солью трудно растворимую двойную соль, сходную съ квасцами.

Сѣрнистый индій  $Jn_2S_3$  осаждается изъ растворовъ солей индіа сѣрководородомъ въ видѣ желтаго осадка.

#### 4. Таллій.

Tl = 204.

Таллій (Thallium) довольно распространенъ въ природѣ, но встрѣчается только въ весьма незначительныхъ количествахъ. Онъ заключается въ нѣкоторыхъ количествахъ и сѣрнистыхъ рудахъ (на Гарцѣ). При обжиганіи этихъ рудъ, для добыванія сѣрной кислоты по камерному процессу, онъ отлагается вмѣстѣ съ другими тѣлами, въ такъ называемой *камерной пыли*. Въ ней онъ былъ открытъ, помощію спектральнаго анализа въ 1861 году почти одновременно Круксомъ и Ламі.

Для добыванія таллія, камерную пыль извлекаютъ водою или сѣрной кислотой и осаждаютъ изъ раствора хлористый таллій  $TlCl$  посредствомъ соляной кислоты. Хлористый таллій превращаютъ въ сѣрно-талліевую соль, изъ которой таллій выдѣляютъ или цинкомъ или дѣйствіемъ гальваническаго тока.

Таллій представляетъ бѣлый, мягкій, какъ натрій металлъ, удѣльнаго вѣса 11.9. Онъ плавится при  $235^\circ$  и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. Во влажномъ воздухѣ онъ весьма скоро окисляется. При обыкновенной температурѣ онъ не разлагаетъ воду и по этому можетъ быть сохраненъ подъ водою въ закрытомъ сосудѣ. При доступѣ же воздуха онъ медленно растворяется въ водѣ, образуя гидроксидъ и угольную соль таллія. Будучи на-

грѣтъ на воздухѣ, таллій сгараетъ прекраснымъ зеленымъ пламенемъ, спектръ котораго характеризуется одной, весьма яркой, зеленой линіею. Въ сѣрной и азотной кислотахъ таллій весьма легко растворяется; соляной же кислотой, по причинѣ нерастворимости хлористаго таллія, онъ мало измѣняется.

Таллій образуетъ два ряда соединений: соединения *закиси* и соединения *окиси*, — первыя составлены по типу  $TlX$ , а вторыя по типу  $TlX_3$ . Закисныя соединения весьма сходны съ соединениями щелочныхъ металловъ (а также съ соединениями серебра). Это сходство проявляется въ растворимости гидрата и угольной соли таллія въ водѣ, растворы которыхъ имѣютъ сильно щелочную реакцію. Кромѣ того, многія талліевыя соли изоморфны съ солями калия и образуютъ одинаковыя двойныя соли. По нерастворимости сѣрнистаго и галонидныхъ соединений ( $TlCl$  и  $Tl_2S$ ), таллій приближается къ серебру и свинцу.

Въ соединенияхъ окиси, составленныхъ по типу  $TlX_3$ , таллій трехатоменъ, подобно алюминію; однако другаго сходства между этими двумя металлами почти не проявляется.

#### Закисныя соединения таллія.

Закись таллія  $Tl_2O$  образуется при окисленіи таллія на воздухѣ, и при нагрѣваніи гидрата до  $100^\circ$ . Она представляется въ видѣ чернаго порошка, который въ водѣ растворяется, образуя гидратъ.

Гидратъ таллія  $Tl.OH$ , получаемый также разложеніемъ сѣрной соли эквивалентнымъ количествомъ щелкаго барита, кристаллизуется съ одною частицею  $H_2O$  въ видѣ желтоватыхъ призмъ. Легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, образуя сильно щелочные растворы.

Хлористый таллій  $TlCl$  осаждается изъ растворовъ закисныхъ солей таллія соляной кислотой, въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, весьма трудно растворимаго въ

водѣ. Съ хлористой платиною, онъ образуетъ, подобно  $KCl$ , двойную соль  $PtCl_4 \cdot 2TiCl_3$ .

Сѣрно-талліевая соль  $Ti_2SO_4$  кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, изоморфныхъ съ сѣрно-каліевою солью. Растворяется въ 20 ч. воды при обыкновенной температурѣ. Съ сѣрными солями магнія, цинка, никкеля, мѣди, и др. она образуетъ двойныя соли, составленныя

по формулѣ  $MeSO_4 \cdot Ti_2SO_4 + 6H_2O$ , вполне сходныя и изоморфныя съ двойными сѣрными солями калия и аммонія. Подобнымъ образомъ сѣрно-талліевая соль съ полуторными окислами желѣзной группы образуетъ квасцы, сходныя съ калиевыми квасцами напр.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot Ti_2SO_4 + 24H_2O$ .

Угле-талліевая соль  $Ti_2CO_3$  имѣетъ щелочную реакцію и растворяется въ 20 ч. воды при обыкновенной температурѣ.

Сѣрнистый таллій  $Ti_2S$  осаждается изъ растворовъ закисныхъ солей таллія, отъ дѣйствія сѣроводорода, въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ водѣ.

### Окисныя соединенія таллія.

Трех-хлористый таллій  $TiCl_3$ , получаемый дѣйствіемъ хлора на  $TiCl$ , легко растворяется въ водѣ; при  $100^\circ$  онъ распадается на  $TiCl$  и  $Cl_2$ . Изъ раствора его ѣдкія щелочи осаждаютъ *шпратъ окиси таллія*  $TiO \cdot OH$ , въ видѣ бураго, нерастворимаго въ водѣ порошка; при нагреваніи до  $100^\circ$  онъ переходитъ въ черную, нерастворимую въ водѣ окись таллія  $Ti_2O_3$ , которая при накалываніи распадается на кислородъ и закись таллія.

Окись и гидратъ ея растворяются въ соляной, азотной и сѣрной кислотахъ, образуя соответствующія соли окиси:  $Ti(NO_3)_3$ ,  $Ti_2(SO_4)_3$  и  $TiCl_3$ .

Соединенія таллія ядовиты. Они употребляются для

изготовленія талліеваго стекла, которое, подобно свинцовому стеклу, обладаетъ сильной лучепреломляемостью и употребляется для оптическихъ стеколъ.

Спектръ таллія характеризуется одной весьма яркой зеленой линіею—откуда и названіе таллія.

### Церитовые и Гадолиниевые металлы.

Въ весьма рѣдкомъ минералѣ *церитъ*, встрѣчаемомъ преимущественно въ Швеціи, заключается три металла: *церій*, *лантанъ* и *диديمъ*, названные церитовыми металлами. Въ другомъ, также весьма рѣдкомъ минералѣ *гадолинитъ* заключается два металла: *итрій* и *эрбій*. Всѣ эти металлы пока мало обследованы и только въ последнее время они получены были въ свободномъ состояніи электролизомъ хлористыхъ соединений, и опредѣлены ихъ теплоемкости,—черезъ что и установлены ихъ атомныя вѣса. На основаніи послѣднихъ они занимаютъ мѣста въ періодической системѣ, показанныя на стр. 244. Однако они не вполне соответствуютъ ихъ аналогамъ, что вѣроятно обусловливается тѣмъ, что третій весьма неполный большой періодъ (строки 5 и 6) имѣетъ своеобразный характеръ.

*Лантанъ*,  $La = 139$ , по цвѣту и блеску походитъ на желѣзо; онъ окисляется на воздухѣ и, будучи внесенъ въ пламя, стараетъ яркимъ свѣтомъ. Удѣльный вѣсъ его 6,05—6,16; теплоемкость  $= 0,0448$ . Соединенія его составлены по типу  $LaX_3$  или  $La_2X_6$ .

*Церій*,  $Ce = 140$ , походитъ на лантанъ, но не такъ легко окисляется на воздухѣ. Уд. вѣсъ его 6,72; теплоемкость  $= 0,0448$ . Соединенія его составлены по типамъ  $CeX_3$  и  $Ce_2X_6$ ; первыя менѣе постоянны послѣднихъ.

*Диديمъ*,  $Di = 144,7$  или  $147$ , имѣетъ желтоватый цвѣтъ и окисляется на воздухѣ. Уд. вѣсъ 6,54; теплоемкость  $= 0,0456$ . Соединенія его составлены по типу  $Di_2X_6$ .

Всѣ три церитовыхъ металла характеризуются нерастворимостью ихъ щавелевыхъ солей; сѣрныя соли ихъ съ сѣрно-каліевою солью даютъ трудно растворимыя двойныя соли.

Гадолиниевые металлы *итрій*  $Y$  и *эрбій*  $Er$  еще менѣе обследованы. Если принять, что окислы ихъ составлены, по формуламъ  $Y_2O_3$  и  $Er_2O_3$ , то атомный вѣсъ иттрія  $= 89,5$ , а эрбія  $= 170,5$ . Подобно церитовымъ металламъ щавелевыя соли ихъ нерастворимы, однако они не осаждаются сѣрно-каліевою солью.

Диديمъ и эрбій представляютъ еще ту особенность, что растворы солей ихъ поглощаютъ свѣтовые лучи опредѣленной преломляемости, такъ что спектръ свѣта, пропущеннаго черезъ растворы ихъ, казывается темныя абсорбціонныя линіи.

### Группа хрома.

Подобно тому какъ въ группѣ IV естественной системы элементовъ металлоидному элементу кремнію соответствуетъ группа аналогичныхъ металлическихъ элементовъ: титанъ, цирконъ и торій; какъ къ металлоидной группѣ фосфора относятся металлы ванадій, ніобій и танталъ,—точно также для группы сѣры существуетъ параллельный рядъ аналогичныхъ металлическихъ элементовъ: *хромъ, молибденъ, вольфрамъ* и, нѣсколько отдаленнѣе, *уранъ*. Сѣра и ея аналоги, селенъ и теллуръ, въ высшей степени окисленія (напр. въ  $\text{SO}_3$ ) являются шести-атомными; точно также хромъ, молибденъ и вольфрамъ образуютъ кислотные ангидриды  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ . Многія соли, соответствующихъ этимъ ангидридамъ кислоты, весьма сходны и изоморфны съ солями сѣрной кислоты. Такъ натріевая соль хромовой кислоты, подобно глауберовой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), кристаллизуется съ  $10\text{H}_2\text{O}$ ; калиевыя соли обѣихъ кислотъ образуютъ изоморфныя смѣси: магниевыя соли ихъ, какъ и соль молибденовой кислоты, составлены сходно съ горькой солью:  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCrO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Кислотнымъ ангидридамъ, или нормальному гидрату  $\text{Me}(\text{OH})_6$ , соответствуютъ хлор-ангидридные соединения  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$ ,  $\text{WOC}_3$  и  $\text{WCl}_6$ , вполне сходныя по химическому содержанию.

Кромѣ высшихъ окисловъ, сѣра и ея аналоги образуютъ еще окислы четырех-атомнаго типа:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ , изъ которыхъ  $\text{TeO}_2$  проявляетъ также слегка основной характеръ. Соответствующія имъ соединения изъ группы хрома:  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  имѣютъ неопредѣленный, ни кислотный, ни основной характеръ; въ нихъ элементы эти являются четырех-атомными. Четырех-атомность хрома проявляется также въ основной окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и въ другихъ его солеобразныхъ соединенияхъ типа  $\text{Cr}_2\text{X}_6$ . Въ нихъ два атома четырех-атомнаго хрома, свя-

зываясь двумя единицами сродства, образуютъ шести-атомную группу  $\text{Cr}_2$ , способную присоединять шесть единиц сродства:



Эти окисныя соединения хрома представляютъ полное сходство съ составленными по этому же типу соединениями алюминія, желѣза и марганца (срав. стр. 377).

Наконецъ, для хрома существуютъ еще соединения двух-атомнаго типа  $\text{CrX}_2$ . Эти закисныя соли хрома сходны съ солями металловъ магниевой группы, въ особенности же съ солями закиси желѣза  $\text{FeO}$ . Онѣ весьма непостоянны и легко окисляются, переходя въ весьма постоянныя соли окиси хрома.

Для молибдена и вольфрама неизвѣстны соединения, соответствующія низшимъ степенямъ окисленія. Уранъ, элементъ съ наибольшимъ атомнымъ вѣсомъ въ группѣ хрома, въ общихъ чертахъ сохраняетъ характеръ его аналоговъ, хотя проявляетъ нѣкоторыя особенности—что, какъ въ подобныхъ случаяхъ, объясняется его высокимъ атомнымъ вѣсомъ.

### 1. Хромъ.

$\text{Cr} = 52,4$ .

Хромъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *хромистаго желѣзняка*, соединения окиси хрома съ закисью желѣза  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ . Этотъ минералъ находится въ большихъ сплошныхъ массахъ въ Америкѣ, Швеціи, Сибиріи и въ особенности на Уралѣ. Другой довольно рѣдкій хромовый минералъ есть *красная свинцовая руда*—хромовая соль окиси свинца  $\text{PbCrO}_4$ .

Соединения хрома исключительно добываются изъ хромистаго желѣзняка. Для этого измельченный минералъ накаливаетъ съ углекалиевой солью и селитрою. Тогда

окись хрома окисляется и получается растворимая калиевая соль хромовой кислоты, изъ которой затѣмъ приготовляются другія хромовыя соединения.

Металлическій хромъ получается восстановленіемъ окиси хрома углемъ при высокой температурѣ, или же накаливаніемъ хлорнаго хрома  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  съ натріемъ или цинкомъ въ закрытомъ тиглѣ. Въ послѣднемъ случаѣ восстановленный хромъ растворяется въ цинкѣ, а растворяя цинкъ въ азотной кислотѣ получаютъ хромъ въ видѣ сѣраго, кристаллическаго порошка съ металлическимъ блескомъ. Онъ весьма твердъ и имѣетъ удѣльный вѣсъ 6,8. При накаливаніи на воздухѣ онъ медленно окисляется, а въ струѣ кислорода стареетъ яркимъ свѣтомъ. Въ соляной и разведенной (нагрѣтой) сѣрной кислотахъ хромъ легко растворяется, выдѣляя водородъ; азотной кислотою же не измѣняется.

Хромъ образуетъ три рода соединений: соединения закиси, въ которыхъ хромъ двуатоменъ  $\text{CrX}_2$ , соединения окиси, составленные по типу  $\text{Cr}_2\text{X}_6$  и соединения хромовой кислоты, въ которыхъ хромъ шести-атоменъ. Всѣ соединения хрома окрашены въ яркіе цвѣта, отчего и произведено его названіе (отъ греческаго слова краска).

### Закисныя соединения хрома.

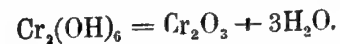
Закисныя соединения хрома непостоянны и легко окисляются въ соединения окиси. Онѣ образуются, подобно соединеніямъ закиси желѣза, при восстановленіи солей окиси хрома цинкомъ. Наибольше постоянное изъ нихъ:

Хлористый хромъ  $\text{CrCl}_2$ , получаемый накаливаніемъ хлорнаго хрома  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  въ струѣ водорода. Онъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, которое растворяется въ водѣ съ голубымъ цвѣтомъ; растворъ жадно поглощаетъ кислородъ воздуха и окрашивается въ зеленый цвѣтъ, при чемъ  $\text{CrCl}_2$  переходитъ въ  $\text{Cr}_2\text{OCl}_4$ . Тѣдкія щелочи осаждаютъ изъ раствора водную закись  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  въ видѣ бурого осадка, который окисляется кислородомъ воды и переходитъ въ окисное соединеніе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , соответствующее магнитной окиси желѣза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

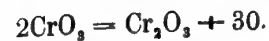
### Окисныя соединенія хрома.

Хлорный хромъ  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  получается, подобно  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , при накаливаніи смѣси окиси хрома и угля въ струѣ хлора, въ видѣ фіолетовыхъ блестящихъ пластинокъ. Онъ возгоняется при краснокальдильномъ жарѣ въ струѣ хлора, но накаленный на воздухѣ окисляется въ окись хрома. Въ холодной водѣ онъ совершенно нерастворимъ, но при продолжительномъ кипяченіи растворяется зеленоватымъ цвѣтомъ. (Въ присутствіи незначительнаго количества хлористаго хрома  $\text{CrCl}_2$ , хлорный хромъ весьма легко растворяется въ водѣ). Изъ таковаго раствора кристаллизуется гидратъ  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ , въ видѣ зеленыхъ расплывающихся на воздухѣ кристалловъ. Тѣже кристаллы получаютъ при испареніи раствора водной окиси хрома  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  въ соляной кислотѣ. При нагрѣваніи кристалловъ они разлагаются и образуются хлорокиси:  $\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_4$ , и наконецъ гидратъ  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ .

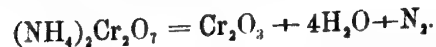
Гидратъ хрома  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  осаждается изъ растворовъ солей окиси хрома дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей въ видѣ объемистаго сѣро-голубаго осадка, который легко растворяется въ избыткѣ ѣдкаго кали и натра зеленымъ цвѣтомъ (въ амміакѣ онъ растворяется только весьма трудно); при кипяченіи щелочнаго раствора снова выдѣляется гидратъ. При накаливаніи гидратъ переходитъ въ окись:



Окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  получается также, въ видѣ зеленого порошка, если накалить хромовый ангидридъ:



или двуххромово-аммоніевую соль:



Въ видѣ почти черныхъ, гексагональныхъ кристалловъ

она получается, если пропускать пары хлорокси хрома через накаленную трубку:



Прокаленная окись хрома почти нерастворима в кислотах. Она окрашивает кремневые сплавы в изумрудный цвет и употребляется поэтому в стеклянном и фарфоровом производствах.

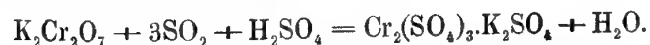
Особый гидрат хрома  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , обладающий прекрасно зеленым цветом, употребляется в технике как зеленая краска, под названием *гинетовой зелени* (vert de Guignet). Для получения его двуххромо-калиевую соль (1 ч.) сплавляют с борной кислотой (3 ч.); массу выщелачивают водою, которая растворяет образовавшуюся борно-калиевую соль, оставляя гинетовую зелень.

Сѣрная соль окиси хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , получаемая растворением водной окиси хрома в сѣрной кислотѣ, кристаллизуется при медленном испарении раствора с  $12\text{H}_2\text{O}$  в голубыхъ октаэдрахъ, растворимыхъ в водѣ фиолетовымъ цветомъ. Если нагревать растворъ, то фиолетовый цветъ переходитъ в зеленый, и по испарении получается зеленая аморфная масса, растворъ которой при долгомъ стоянии снова переходитъ в фиолетовый цветъ и даетъ фиолетовые кристаллы сѣрной соли. Изъ фиолетоваго раствора спиртъ осаждаетъ кристаллическую сѣрную соль, в зеленомъ же растворѣ не получается осадка. Сѣрно-хромовая соль поэтому является в двухъ видоизмѣненіяхъ: в *фиолетовомъ кристаллическомъ*, и в *зеленомъ аморфномъ*. Вполнѣ подобнымъ образомъ содержатся и другія соли окиси хрома, к. т.  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6$ . Причина различія этихъ двухъ видоизмѣненій еще не разъяснена достоверно.

Подобно сѣрнымъ солямъ окиси алюминія, окиси железа и марганца, сѣрно-хромовая соль образуетъ сѣрно-щелочными солями двойныя соли, называемыя *квасцами* (стр. 385).

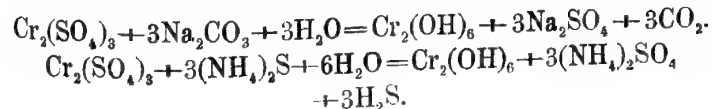
Хромо-калиевые квасцы  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , кри-

сталлизируются большими темно-фиолетовыми октаэдрами. Они получаютъ удобнѣе всего дѣйствиемъ сѣрнистаго ангидрида на подкисленный сѣрной кислотой растворъ двуххромо-калиевой соли:



Фиолетовый растворъ при нагреваніи до  $80^\circ$  дѣлается зеленымъ, и по испарении даетъ аморфную зеленую массу.

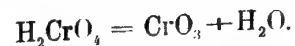
Соли окиси хрома съ слабыми кислотами, в. т. съ угольной, сѣрнистой и съ сѣроводородомъ, не существуютъ, такъ какъ окись хрома, подобно окиси алюминія, имѣетъ только слабо основной характеръ (стр. 384). Угщелочныя соли и сѣрнистый аммоній поэтому осаждаютъ изъ растворовъ солей окиси хрома водную окись хрома.



Въ соляхъ закиси хрома сѣрнистый аммоній даетъ черный осадокъ  $\text{CrS}$ .

### Соединенія хромовой кислоты.

Въ высшей степени окисленія ( $\text{CrO}_3$ ) хромъ имѣетъ вполне металлоидный, кислотный характеръ. Хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  вполне аналогична сѣрной кислотѣ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , однако въ свободномъ состояніи не извѣстна, но распадается (подобно угольной кислотѣ) на ангидридъ и воду:

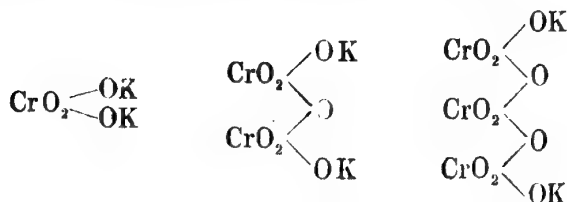


Соли хромовой кислоты часто *изоморфны* съ солями сѣрной кислоты. Кромѣ этихъ солей нормальной кислоты существуютъ еще соли *полихромовыхъ кислотъ*, произво-

дящихся соединеніемъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ нормальной хромовой кислоты (ср. поликислоты сѣрной и фосфорной кислоты, стр. 187):



Строеніе этихъ солей выражается формулами:



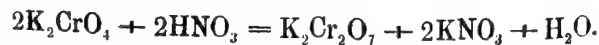
Свободныя полихромовыя кислоты не получены; при выдѣленіи ихъ изъ солей болѣе крѣпкими кислотами онѣ распадаются на  $\text{CrO}_3$  и воду.

Соли поликислотъ называются часто, хотя неправильно, кислыми солями; настоящихъ кислыхъ, или однокислотныхъ солей хромовая кислота не образуетъ.

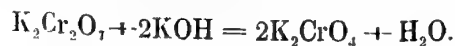
Соли нормальной хромовой кислоты окрашены обмененно въ желтый, а соли дву- и три-хромовой кислоты въ красный цвѣтъ. Онѣ получаютъ окисленіемъ соединеній окиси хрома:



Полихромовыя соли образуются изъ нормальныхъ солей дѣйствіемъ кислотъ:



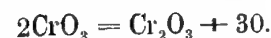
Обратно, дѣйствіемъ щелочей и оснований полихромовыя соли переходятъ въ нормальныя соли:



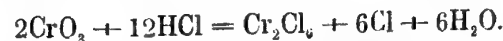
Образованіе поликислотъ вполнѣ аналогично образованію хромового ангидрида. Выдѣленная, болѣе крѣпкими кислотами, хромовая кислота, распадается на воду и ангидридъ, который присоединяется къ соли ( $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$ ,

$= \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ),—или же, при избыткѣ кислоты, выдѣляется въ свободномъ состояніи.

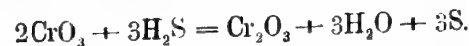
Хромовый ангидридъ  $\text{CrO}_3$  выдѣляется при смѣшеніи крѣпкаго раствора двухромово-калиевой соли съ крѣпкой сѣрной кислотой, въ видѣ красныхъ ромбическихъ призмъ, расплывающихся на воздухъ и легко растворимыхъ въ водѣ. При нагреваніи кристаллы чернѣютъ, плавятся и разлагаются при  $250^\circ$  на окись хрома и кислородъ:



Хромовый ангидридъ дѣйствуетъ какъ весьма сильный окислитель; онъ окисляетъ и разрушаетъ органическія вещества и поэтому растворъ его не можетъ быть пропѣженъ сѣвостью бумагу. Если на кристаллы налить крѣпкій спиртъ, то происходитъ вспышка; спиртъ сгораетъ и остается окись хрома. При дѣйствіи кислотъ, напр. сѣрной, ангидридъ относится какъ перекись: образуется соль окиси хрома и выдѣляется хлоръ:



Возстановляющія тѣла, к. т. сѣрнистый ангидридъ и сѣроводородъ, раскисляютъ хромовый ангидридъ, какъ и соли хромой кислоты, въ окись хрома:



Хромово-калиевая соль  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , или *желтая хромовая соль* получаемая изъ двухромовой соли прибавленіемъ крѣпкаго галл, образуетъ желтые ромбическіе кристаллы. изоморфные съ сѣрно-калиевой солью; изъ смѣси обѣихъ солей кристаллизуется изоморфная смѣсь.

Двухромово-калиевая соль  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , или *красная хромовая соль* есть самая употребительная изъ хромовыхъ солей и добывается большими массами окисленіемъ хромистаго желѣзняка; въ технику она носитъ названіе *хромистаго желѣзняка*; въ технику она носитъ названіе *хромистаго желѣзняка*. Для полученія ея измельченный хромистый желѣзнякъ  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  сплавляютъ съ поташемъ и селитрою;

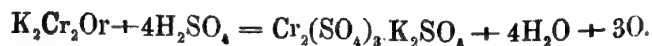
образуется хромово-каліевая соль  $K_2CrO_4$ , окисъ желѣза. Первую выщелачиваютъ водою и прибавляютъ къ раствору уксусной или азотной кислоты; по сгущеніи раствора кристаллизуется двуххромокаліевая соль.

Способъ этотъ замѣненъ теперь въ техникѣ слѣдующимъ болѣе дешевымъ. Измельченный хромистый желѣзнякъ, смѣшанный съ известью, накачиваютъ въ пламенной печи при доступѣ воздуха. Образовавшуюся хромо-кальціевую соль  $CaCrO_4$ , дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислоты, превращаютъ въ растворимую двуххромовую соль  $CaCr_2O_7$ , которую затѣмъ разлагаютъ углекалиевой солью.

Двуххромово-каліевая соль кристаллизуется большими красными триклиномѣрными призмами, которыя растворяются въ 10 ч. воды при средней температурѣ. При накачиваніи соль плавится и разлагается на нормальную соль, окисъ хрома и кислородъ:



При нагреваніи соли съ сѣрной кислотой, образуются хромовые квасцы и выдѣляется кислородъ:



Реакція эта часто употребляется для добыванія вполне чистаго кислорода. Растворъ этихъ тѣлъ часто служитъ въ лабораторіяхъ какъ окислительное средство.

Хромово-натріевая соль  $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ , расплывающаяся на воздухѣ, соответствуетъ глауберовой соли  $Na_2SO_4 + 10H_2O$ . Баріевая и стронціевая соль  $BaCrO_4$  и  $SrCrO_4$  почти нерастворимы въ водѣ. Кальціевая соль  $CaCrO_4$  трудно растворима въ водѣ и кристаллизуется, подобно гипсу, съ  $2H_2O$ . Магніевая соль  $MgCrO_4 + 7H_2O$  легко растворима и сплошн аналогична сѣрно-магніевой соли.

Всѣ хромовыя соли тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ и получаютъ обмѣннымъ разложеніемъ.

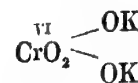
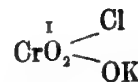
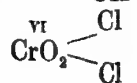
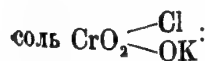
Хромово-свинцовая соль  $PbCrO_4$ , получаемая смѣшеніемъ растворовъ свинцовой соли и хромово-каліевой

соли, составляетъ аморфный желтый порошокъ и употребляется какъ желтая краска. При накачиваніи она плавится и разлагается затѣмъ, выдѣляя кислородъ; вслѣдствіе этого она употребляется также для сжиганія углеродистыхъ соединений при элементарномъ анализѣ. Въ самородномъ состояніи хромово-свинцовая соль образуетъ красную свинцовую руду.

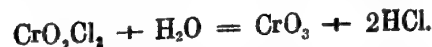
Окисель  $CrO_2$ , называемый *перекисью хрома*, и получаемый, между прочимъ, осторожнымъ накачиваніемъ хромоваго ангидрида, вѣроятно, представляетъ солеобразное соединеніе:  $CrO$ ,  $CrO_3$  или  $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ . Гидратъ перекиси осаждается, если смѣшать растворъ соли окиси хрома съ хромово-каліевой солью. При нагреваніи съ соляной кислотой перекись выдѣляетъ хлоръ.

*Хлорангидриды хромовой кислоты.* Хромовая кислота образуетъ подобныя хлорангидриды какъ и сѣрная кислота (стр. 188). Хлористому сульфурилу  $SO_2Cl_2$ , соответствуетъ хлористый хромилъ  $CrO_2Cl_2$ , а первому хлорангидриду сѣрной кислоты  $SO_2$  —

соотвѣтствуетъ



Хлористый хромилъ  $CrO_2Cl_2$  образуется при нагреваніи смѣси двуххромово-каліевой соли и хлористаго натрія съ сѣрной кислотой; перегоняется темнокрасная, дымящаяся на воздухѣ жидкость, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,92. Она кипитъ при  $118^\circ$ , плотность паровъ ея = 77,7 (Н = 1), соотвѣтственно частичной формулѣ  $CrO_2Cl_2 = 155$ . Хлористый хромилъ дѣйствуетъ сильно окислительнымъ образомъ; водою разлагается по уравненію:



Если нагревать двуххромово-каліевую соль съ крѣпкой соляной кислотой, то по охлажденіи раствора, криста-

лизуется соль  $\text{CrO}_2\{\text{OK}\}_{\text{Cl}}$ , называемая хлоро-хромовою солью, въ большихъ красныхъ призмахъ или таблицахъ. Будучи нагрѣто до  $100^\circ$ , соединеніе это выдѣляетъ хлоръ; водою оно разлагается на хлористый калий и хромовый ангидридъ.

Весьма характерна для хромовой кислоты слѣдующая реакція. Если къ раствору  $\text{CrO}_3$ , или къ подкисленному раствору хромовой соли, прибавить растворъ перекиси водорода, то жидкость окрашивается въ прекрасный синій цвѣтъ. Природа тѣла, обуславливающего это окрашивание, неизвѣстна; обыкновенно принимаютъ, что это высшая степень окисленія хрома. Взбалтывая растворъ съ эфиромъ, послѣдній окрашивается въ синій цвѣтъ, извлекая соединеніе изъ воднаго раствора. Эфирный растворъ синяго вещества болѣе постояненъ чѣмъ водный растворъ; оба однако скоро обезцвѣчиваются выдѣляя кислородъ.

#### Молибденъ.

Mo = 96.

Молибденъ встрѣчается въ природѣ довольно рѣдко, преимущественно въ видѣ сѣрнистаго молибдена  $\text{MoS}_2$  (молибденовый блескъ) и въ видѣ молибденово-свинцовой соли  $\text{PbMoO}_4$  (желтая свинцовая руда). Металлическій молибденъ, получаемый восстановленіемъ хлористыхъ и кислородныхъ соединеній его при накаливаніи въ струѣ водорода, имѣетъ серебристо-бѣлый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 8,6. Онъ весьма твердъ и плавится труднѣе платины. При накаливаніи на воздухѣ онъ окисляется въ молибденовый ангидридъ  $\text{MoO}_3$ . Онъ растворяется въ крѣпкой сѣрной и азотной кислотахъ.

Подобно хрому молибденъ образуетъ соединенія типовъ  $\text{MoX}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{X}_6$ ,  $\text{MoX}_4$  и  $\text{MoX}_6$ ; кромѣ ихъ, извѣстно однако также соединеніе  $\text{MoCl}_5$ , въ которомъ молибденъ является элементомъ пятиатомнымъ.

Хлористая соединенія  $\text{MoCl}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$  образуютъ соответствующіе

окислы и гидраты  $\text{Mo(OH)}_2$  и  $\text{Mo}_2(\text{OH})_6$ , изъ которыхъ послѣдній съ кислотами даетъ соли. Точно также четырехъ-хлористый молибденъ  $\text{MoCl}_4$  способенъ образовать окись, гидроксидъ и кислотныя соли. Двусѣрнистый молибденъ  $\text{MoS}_2$ , получаемый накаливаніемъ трехсѣрнистаго соединенія  $\text{MoS}_3$  безъ доступа воздуха, образуетъ черный блестящій порошокъ; въ самородномъ состояніи онъ встрѣчается въ видѣ гексагональныхъ кристалловъ съ уд. вѣсомъ 4,5 и называется молибденовымъ блескомъ.

Пятихлористый молибденъ  $\text{MoCl}_5$  получается накаливаніемъ молибдена или  $\text{MoS}_2$  въ струѣ хлора, въ видѣ темнозеленой массы съ металлическимъ блескомъ, которая плавится при  $194^\circ$  и перегоняется около  $268^\circ$ ; плотность пара = 136 и соответствуетъ молекулярной формулѣ  $\text{MoCl}_5 = 273$ . Пятихлористый молибденъ дымится на воздухѣ, расплывается и легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При накаливаніи въ струѣ водорода или двуокиси углерода онъ превращается въ  $\text{MoCl}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$ .

Шестихлористый молибденъ  $\text{MoCl}_6$  не извѣстенъ, но существуютъ хлорокиси  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ; первая получается накаливаніемъ смѣси  $\text{MoO}_3$  и угля въ струѣ хлора, въ видѣ кристаллической зеленой массы, которая уже ниже  $100^\circ$  превращается въ темнозеленый паръ.

Молибденовый ангидридъ  $\text{MoO}_3$ , получаемый обжиганіемъ металлическаго и сѣрнистаго молибдена, представляетъ бѣлую аморфную массу, которая при нагрѣваніи желѣетъ, плавится при красномъ жарѣ, а затѣмъ возгоняется. Въ водѣ и кислотахъ онъ не растворимъ, но растворяется легко въ щелочахъ и въ аммиакѣ. При сплавленіи ангидрида съ щелками и угольными щелочами получаютъ соли, производящіяся, какъ отъ нормальной молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , такъ и отъ поликислотъ, и которыя соответствуютъ полихромовымъ солямъ (стр. 402):

$\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и др.

Аммоніевая соль  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , получаемая раствореніемъ ангидрида въ крѣпкомъ аммиакѣ, употребляется въ лабораторіяхъ, какъ реактивъ на фосфорную кислоту. Она выдѣляется въ кристаллахъ, если къ раствору прибавить спиртъ; если же растворъ выпарить, то кристаллизуется соль  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ . При накаливаніи обѣ соли разлагаются, оставляя молибденовый ангидридъ.

Если къ крѣпкому раствору молибденовой соли прибавить немного соляной кислоты, то выдѣляется бѣлый кристаллическій осадокъ — молибденовая кислота  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , которая легко растворяется въ избыткѣ соляной кислоты. Растворъ этотъ дѣйствіемъ краски окрашивается сначала въ голубой, затѣмъ въ зеленый и наконецъ въ бурый цвѣтъ, вслѣдствіе образованія низшихъ окисловъ молибдена (какъ то  $\text{Mo}_3\text{O}_4 = \text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ ).

Подобныя поли-кислоты молибденовая кислота способна образо-

вать также съ фосфорной и мышьяковой кислотами, напр.  $10\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ . Эти кислоты характеризуются тѣмъ, что онѣ съ щелочными металлами (за исключеніемъ натрія), съ амміакомъ и съ органическими щелочами образуютъ *фосфорно-молибденовыя соли* нерастворимыя въ разведенныхъ кислотахъ. Если къ раствору молибденово-аммоніевой соли въ разведенной азотной кислотѣ прибавить растворъ фосфорной (или мышьяковой) соли, то получается кристаллическій желтый осадокъ фосфорно-молибденово-аммоніевой соли, состава  $10\text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Реакція эта служить для открытія и отдѣленія фосфорной кислоты.

Трех-сѣрнистый молибденъ  $\text{MoS}_3$  выдѣляется изъ подкисленнаго раствора молибденовой соли, дѣйствіемъ сѣроводорода, въ видѣ бурого осадка. Онъ растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ и образуетъ сульфосоли. При накаливаніи безъ доступа воздуха онъ превращается въ черный дву-сѣрнистый молибденъ  $\text{MoS}_2$ , который въ самородномъ состояніи образуетъ молибденовый блескъ.

#### Вольфрамъ.

W = 184.

Вольфрамъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ солей вольфрамовой кислоты: желѣзная соль  $\text{FeWO}_4$  составляетъ минералъ *вольфрамъ*, кальціевая соль  $\text{CaWO}_4$  образуетъ *шезлитъ* или *тунгстентъ*, а свинцовая соль  $\text{PbWO}_4$  — *шезлеву свинцовую руду*.

Металлическій вольфрамъ получается подобно молибдену, при накаливаніи окисловъ его въ струѣ водорода. Онъ имѣетъ желѣзнодорожный цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 16,6; весьма твердъ и тугоплавокъ. Накаленный на воздухѣ, онъ сгораетъ въ вольфрамовый ангидридъ.

Подобно молибдену вольфрамъ образуетъ хлористыя соединенія  $\text{WCl}_2$ ,  $\text{WCl}_3$ ,  $\text{WCl}_4$  и  $\text{WCl}_6$ , изъ которыхъ первыя два нелетучи.

Пятихлористый вольфрамъ  $\text{WCl}_5$  получается перегонкою  $\text{WCl}_6$  въ струѣ водорода или двуокиси углерода и образуетъ черныя иглообразныя кристаллы. Плавится при  $248^\circ$  и кипитъ при  $275^\circ$ , превращаясь въ темнобурый паръ, плотности 180 ( $\text{WCl}_5 = 361$ ). Въ сѣроуглеродѣ онъ растворяется темносинимъ цвѣтомъ; водою превращается въ голубую окись  $\text{W}_2\text{O}_3$ .

Шестихлористый вольфрамъ  $\text{WCl}_6$ , получаемый накаливаніемъ металлическаго вольфрама, или смѣси минерала вольфрама съ углемъ, въ струѣ хлора, образуетъ черно-фіолетовую кристаллическую массу, которая плавится при  $275^\circ$  и кипитъ при  $346^\circ$ . Плотность пара = 198 ( $\text{WCl}_6 = 397$ ). Водою онъ разлагается въ вольфрамовую кислоту.

Хлороокись вольфрама  $\text{WOCl}_4$  образуетъ красныя кристаллы, плавится при  $210^\circ$  и кипитъ при  $227^\circ$ ; плотность пара = 171 ( $\text{WOCl}_4 = 342$ ). Хлороокись  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  возгоняется желтыми листочками.

Вольфрамовый ангидридъ  $\text{WO}_3$  осаждается изъ горячихъ растворовъ вольфрамовыхъ солей, дѣйствіемъ азотной кислоты, въ видѣ желатаго осадка; онъ не растворимъ въ кислотахъ, но растворяется въ ѣдкомъ кали и натрѣ. Изъ холодныхъ растворовъ вольфрамовыхъ солей осаждается кислотами вольфрамовая кислота  $\text{WO}(\text{OH})_4$ , которая надъ сѣрной кислотой переходитъ въ кислоту  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ , а при  $100^\circ$  въ мета-кислоту  $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7 = \text{W}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ .

Вольфрамовая кислота образуетъ нормальныя соли и полисоли, вполне аналогичныя съ молибденовыми солями. Натріевая соль  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  и метанатріевая соль  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  употребляются въ техники; пропитанныя ими ткани не сгораютъ пламенемъ, но только истлѣваютъ.

Съ фосфорной и мышьяковой кислотами вольфрамовая кислота образуетъ двойныя кислоты, вполне сходныя съ соответствующими соединеніями молибденовой кислоты.

Металлическій вольфрамъ употребляется для приготовленія *вольфрамовой стали*; небольшая примѣсь его значительно увеличиваетъ твердость стали.

#### Уранъ.

U = 240.

Уранъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *урановой смоляной руды*, соединенія закиси и окиси урана  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3 = \text{U}_3\text{O}_8$ .

Металлическій уранъ получается дѣйствіемъ натрія на хлористый уранъ. Онъ имѣетъ стально-сѣрый цвѣтъ; удѣльный вѣсъ его 18,3. При накаливаніи на воздухѣ, онъ сгораетъ въ закись-окись.

Уранъ образуетъ два ряда соединеній. Въ однихъ уранъ является элементомъ четырехатомнымъ  $\text{UX}_4$ ; онъ названъ соединеніями *закиси*, весьма непостоянны и легко окисляются въ соединенія шестнадцатомного урана. Закись урана имѣетъ основной характеръ и образуетъ съ кислотами соли.

Соединенія шестнадцатомного урана называются *окисными*. Окись урана  $\text{U}_2\text{O}_3$  и гидратъ  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  имѣютъ преимущественно основной характеръ, но они способны также образовывать соли съ основаніями, называемыя *уранатами*. Въ кислотныхъ соляхъ напр.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , группа  $\text{UO}_2$  играетъ роль двуатомнаго радикала; она названа *ураниломъ*, а соли — *солями уранила*.

### Закисные соединения урана $UX_4$ .

Хлористый уран  $UCl_4$ , получаемый накаливанием урана в струй хлора, образует черно-зеленые октаэдры с металлическим блеском. Он расплывается на воздух и растворяется в воде с шипением; при выпаривании раствора остается гидрат урана  $U(OH)_4$ .

Закись урана  $UO_2$  получается накаливанием других окислов урана в струй водорода, в виде черного порошка. При накаливании на воздух она переходит в закись-окись  $U_3O_8$ .

В азотной и крепкой серной кислотах закись урана растворяется, образуя соли, окрашенные в зеленый цвет. Серно-урановая соль  $Ur(SO_4)_2 + 8H_2O$  образует зеленые кристаллы. Водяные щелочи выделяют из солей гидрат урана  $U(OH)_4$  в виде бурого порошка.

### Соединения шестивалентного урана.

Окись урана  $UO_3$  или окись уранила  $UO_2O$ , получается при накаливании азотно-уранидовой соли при  $250^\circ$ , в виде желтого порошка. При слабом нагревании азотной соли получается гидрат уранила  $UO_2(OH)_2$  или урановая кислота, в виде желтого аморфного порошка.

Азотная соль уранила  $UO_2(NO_3)_2$ , получаемая растворением закиси или окиси урана, или проще урановой смоляной руды, в азотной кислоте, кристаллизуется с  $6H_2O$  в больших зелено-желтых призмах, легко растворимых в воде и спирте. Если в раствор прибавить серной кислоты, то, по испарении, кристаллизуется серно-уранидовая соль  $UO_2(SO_4) + 6H_2O$  в лимонно-желтых иголках.

Водяные щелочи осаждают из растворов ураниловых солей желтые осадки щелочных уранатов:  $K_2U_2O_7$ ,  $Na_2U_2O_7$ ; они нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах. Натриевая соль встречается в продаже под названием *урановой желтой краски* и употребляется для окраски стекла и фарфора. Так называемую закись-окись урана, получаемую накаливанием окислов урана на воздух, и образующую в самородном состоянии *смоляную руду*, следует рассматривать как уранат

закисного урана:  $(UO_2O)_2U = U_3O_8$ .

Многие соли уранила показывают прекрасную флюоресценцию. Окись урана  $UO_3$  окрашивает стеклянные слитки в прекрасный зелено-желтый цвет — *урановое стекло*. Закись  $UO_2$  окрашивает стекло и фарфор в черный цвет.

Кроме этих соединений, в которых уран является элементом 4 и 6-атомным, он, подобно молибдену и вольфраму, образует еще *пятихлористое* соединение  $UCl_5$ , получаемое пропусканием хлора через нагретую смесь окислов урана с углем. Оно образует темно-красные иголки с металлическим зеленым отливом. На воздухе расплывается в зеленоватую жидкость; при накаливании распадается на  $UCl_4$  и  $Cl_2$ .

Затем известен еще окисел  $UO_4$ , который с основаниями способен давать соли.

### Марганец.

$Mn = 54,8$ ,

По положению, занимаемому марганцем в естественной системе элементов, он относится к галоидам, как хром к элементам группы серы. Это сходство проявляется при высшей степени окисления марганца. Марганцовый ангидрид  $Mn_2O_7$  и марганцовая кислота  $HMnO_4$  вполне аналогичны  $Cl_2O_7$  (или  $J_2O_7$ ) и  $HClO_4$ . Соли хлорной и марганцовой кислот весьма сходны и большей частью изоморфны. В этих соединениях марганец, подобно галоидам, является элементом семивалентным.

Этим ограничивается однако сходство марганца с галоидами. Во всех других соединениях марганец проявляет полное сходство с соединениями хрома и железа. Подобно этим металлам он образует три ряда солей:

1) В соединениях *закиси*  $MnO$ , марганец является двувалентным элементом. Соли закиси, называемые также *марганцовистыми*, более постоянны, чем другие соли и составляют обыкновенные соли марганца. Они вполне сходны и большей частью изоморфны с солями закиси железа, закиси хрома и металлов магниевой группы.

2) *Соли окиси* марганца  $Mn_2O_3$  сходны и изоморфны с солями окиси железа, хрома и алюминия; однако они гораздо менее постоянны и легко раскисляются в соли закиси марганца. Состав их объясняют, как при хроме и железе, четырехвалентностью марганца.

3) Наконецъ, соединенія *марганцовистой кислоты*  $H_2MnO_4 = MnO_2(OH)_2$ , гдѣ марганецъ является элементомъ шестивалентнымъ, сходны и изоморфны съ соединеніями желѣзной и хромовой кислотъ, а слѣдовательно и сѣрной кислоты. Такимъ образомъ металлъ марганецъ, представляющій въ низшей степени окисленія сильное основаніе, по мѣрѣ присоединенія кислорода, становится все менѣе металлическимъ и основнымъ и приобретаетъ металлоидный характеръ сѣры и наконецъ галондовъ. Тоже самое проявляется, какъ мы видѣли, надъ хромомъ и желѣзомъ, а въ меньшей степени, и надъ другими металлами \*).

Марганецъ (Manganum) весьма распространенъ въ природѣ. Въ металлическомъ состояніи онъ встрѣчается въ метеоритахъ. Важнѣйшія самородныя соединенія его суть: *пиролузитъ* или *бурый марганецъ*  $MnO_2$ , *гаусманитъ*  $Mn_2O_4$  (соотвѣтствующій магнитному желѣзняку  $Fe_3O_4$ ), *браунитъ*  $Mn_2O_3$ , *манганитъ*  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ , *марганцовый шпатъ*  $MnCO_3$ .

Металлическій марганецъ добывается изъ кислородныхъ соединеній при сильномъ накаливаніи ихъ съ углемъ. Онъ имѣетъ сѣровато-бѣлый цвѣтъ, весьма твердъ, хрупокъ и тугоплавокъ; удѣльный вѣсъ его 7,2. На влажномъ воздухѣ онъ легко окисляется; онъ разлагаетъ воду при кипяченіи и легко растворяется въ кислотахъ, образуя соли закиси марганца.

\*) Пирофоры, металлоиды и слабо основные металлы, присоединяя водородъ или углеводородныя группы (к. т.  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ), приобретаютъ сильно основной, щелочной характеръ. Группы  $NH_4$  (аммоній),  $P(CH_3)_4$  тетраметилфосфоній,  $S(C_2H_5)_2$  — триэтилсульфинъ,  $Sn(CH_3)_3$  — триметил-олово и т. д., проявляютъ металлическій характеръ: гидроксиды ихъ  $N(CH_3)_4OH$ ,  $S(C_2H_5)_2OH$ ,  $Sn(CH_3)_3OH$  имѣютъ щелочной характеръ и вполне сходны съ ѣдкими кали и натромъ ( $KOH$  и  $NaOH$ ).

### Соединенія закиси марганца.

**Закись марганца**  $MnO$  получается при накаливаніи угле-марганцовистой соли безъ доступа воздуха, или при нагреваніи окисловъ марганца въ струѣ водорода. Она представляетъ зеленый порошокъ, который легко окисляется на воздухѣ, превращаясь въ бурую закись-окись  $Mn_2O_4$ .

**Гидратъ марганца**  $Mn(OH)_2$  осаждается изъ растворовъ солей закиси марганца ѣдкими щелочами, въ видѣ красновато-бѣлаго, объемистаго осадка, который легко окисляется на воздухѣ въ гидратъ окиси марганца  $Mn_2(OH)_6$ .

Соли закиси марганца окрашены въ блѣдно-красноватый цвѣтъ, и получаютъ раствореніемъ окисловъ марганца въ кислотахъ.

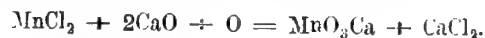
**Хлористый марганецъ**  $MnCl_2$  кристаллизуется изъ воднаго раствора съ  $4H_2O$  въ красноватыхъ таблицахъ. При нагреваніи онъ разлагается, выделяя хлороводородъ. Безводный хлористый марганецъ получается накаливаніемъ двойной соли  $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$  (срав. хлористый магній) и нагреваніемъ окисловъ марганца въ струѣ хлороводорода; красноватая кристаллическая масса, расплывающаяся на воздухѣ.

**Сѣрно-марганцовистая соль**  $MnSO_4$  кристаллизуется ниже  $+ 6^\circ$  съ  $7H_2O$  (подобно сѣрно-магніевой и сѣрно-желѣзистой солямъ), при обыкновенной же температурѣ съ  $5H_2O$  (подобно сѣрно-мѣдной соли); при нагреваніи соль легко отдаетъ воду, за исключеніемъ послѣдней частицы, которая весьма прочно связана (срав. сѣрно-магніевую соль). Съ сѣрно-щелочными солями она образуетъ двойныя соли, напр.  $MnSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$ .

**Угле-марганцовистая соль**  $MnCO_3$ , образующая въ са-мородномъ состояніи *марганцовый шпатъ*, осаждается изъ растворовъ марганцовистыхъ солей углещелочными солями, въ видѣ бѣлаго порошка, окисляющагося на воз-



выдѣленную окись желѣза отстаиваніемъ. (Вѣтлый растворъ затѣмъ переводятъ въ высокій чугунный цилиндръ, прибавляютъ известково-молока и вдуваютъ нагрѣтый воздухъ. Тогда смѣсь нагрѣвается и осаждается бѣловатая илистая масса, состава  $\text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ , называемая манганитомъ кальція:



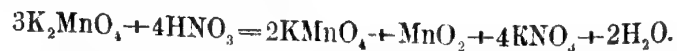
Эта масса прямо употребляется для добыванія хлора, такъ какъ она съ соляной кислотою содержитъ какъ смѣсь  $\text{MnO}_2$  съ  $\text{CaO}$ .

#### Кислотныя соединенія марганца.

Если накаливать кислородныя соединенія марганца съ фѣдкимъ кали при доступѣ воздуха или же, что удобнѣе, въ смѣси съ окисляющими веществами, напр. съ селитрою, то получается темно-зеленая масса, которая съ водою даетъ растворъ съ тѣмъ же окрашиваніемъ. При испареніи этого раствора подъ воздушнымъ насосомъ получаютъ темно-зеленые кристаллы марганцовисто-каліевой соли  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , изоморфные съ сѣрно-хромово-каліевой солью. Въ фѣдкихъ щелочахъ кристаллы растворяются безъ измѣненія, водою они разлагаются, выдѣляя бурый осадокъ водной перекиси марганца, а зеленый растворъ переходитъ въ красный растворъ марганцово-каліевой соли  $\text{KMnO}_4$ :



Подобное превращеніе зеленой марганцовистой соли въ красную марганцовую соль происходитъ еще скорѣе при дѣйствіи кислотъ:

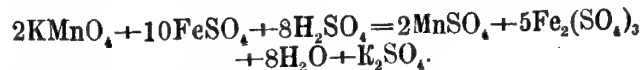


Вслѣдствіе такой легкой превращаемости, марганцовисто-каліевая соль названа была *минеральнымъ хамелеономъ*.

Марганцово-каліевая соль  $\text{KMnO}_4$  получается обыкновенно, пропуская черезъ растворъ зеленой соли уголь-

ный ангидридъ, пока жидкость не приметъ чисто красный цвѣтъ. При испареніи раствора она кристаллизуется темно-красными ромбическими призмами, изоморфными съ хлорно-каліевой солью  $\text{KClO}_4$ . Она растворяется въ 12 ч. холодной воды.

Растворъ марганцово-каліевой соли дѣйствуетъ сильно окислительнымъ образомъ, переводя низшіе окислы въ высшіе; при этомъ сама соль раскисляется въ безцвѣтную соль закиси марганца. Если къ подкисленному раствору соли закиси желѣза прибавить растворъ марганцовой соли, то послѣдній обезцвѣчивается и получается растворъ солей окиси желѣза и закиси марганца:



Подобнымъ образомъ марганцовая соль окисляетъ и разрушаетъ всѣ органическія вещества, такъ что растворъ ея нельзя цѣдить сквозь бумагу; вслѣдствіе этого она употребляется какъ дезинфекціонное средство.

Съ перекисью водорода марганцовая соль реагируетъ по уравненію (ср. стр. 84):



образованіе основныхъ окисловъ требуетъ присутствія кислоты.

Другія соли марганцовой кислоты также весьма сходны и изоморфны съ солями хлорной кислоты. Натріевая соль легко растворима въ водѣ и дурно кристаллизуется.

Если смѣшать марганцовую соль съ охлажденной крѣпкой сѣрной кислотою, то выдѣляется густая жидкость, представляющая марганцовый ангидридъ  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . При осторожномъ нагрѣваніи ангидридъ превращается въ темно-фіолетовый паръ, при быстромъ же нагрѣваніи взрываетъ. Онъ дѣйствуетъ сильно окислительнымъ образомъ; бумага, спиртъ и другія органическія вещества въ прикосновеніи съ нимъ загораются.

Изъ всѣхъ извѣстныхъ элементовъ намъ остается еще разсмотрѣть металлы, помѣщаемыя въ VIII столбцѣ естественной системы элементовъ:

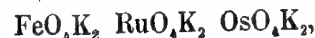
Fe = 56	Co = 58,6	Ni = 58,6
Ru = 103	Rh = 104	Pd = 106
Os = 196*)	Jr = 192,7	Pt = 196,7.

Элементы эти составляютъ средніе члены трехъ большихъ періодовъ, неимѣющіе аналоговъ въ двухъ малыхъ періодахъ (ср. стр. 244 и 246). Какъ по величинѣ атомнаго вѣса, такъ и по всему химическому и физическому характеру, они представляютъ постепенный переходъ отъ предыдущихъ членовъ большихъ періодовъ (Mn и Cr, Mo, W) къ послѣдующимъ членамъ (Cu, Ag, Au). Занимая середины періодовъ, рядомъ стоящіе (гетерологическіе) элементы по физическимъ свойствамъ довольно сходны, и имѣютъ напр. близкіе удѣльные вѣса. Поэтому ихъ обыкновенно соединяютъ въ группы и различаютъ: группу желѣза (Fe, Co, Ni) съ удѣльн. вѣсомъ 7,8—8,6, группу рутенія или палладія (Ru, Rh, Pd) съ удѣльн. вѣсомъ 11,4—12,1 (легкіе платиновые металлы) и группу осмія или платины (Os, Jr, Pt) съ удѣльн. вѣсомъ 23,1—22,4 (тяжелые платиновые металлы.)

Съ другой стороны соподстоящіе (гомологичные) элементы по химическимъ свойствамъ проявляютъ такое же сходство, какъ и всѣ другія гомологичныя группы. Это главнымъ образомъ выражается надъ атомностью, которая опредѣляетъ формы, а слѣдовательно и свойства соединений. Мы видѣли, что металлы Cr, Mo и W (груп-

\*) Какъ упомянуто на стр. 248 атомный вѣсъ осмія на основаніи періодической системы долженъ быть нѣсколько меньше, чѣмъ найдено опытомъ. Но такъ какъ осмій по всему своему характеру относится къ иридію и платинѣ вполнѣ какъ Ru къ Rh и Pd, или какъ Fe къ Co и Ni, то весьма вѣроятно, что атомный вѣсъ осмія не вѣрно установленъ, и что онъ окажется нѣсколько меньше атомнаго вѣса иридія.

пы VI) и Mn (группы VII) образуютъ высшіе окислы съ кислотнымъ характеромъ. Точно также Fe, Ru и Os образуютъ соли



производящіяся отъ непостоянныхъ окисловъ:  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{RuO}_3$  и  $\text{OsO}_3$ . Эта кислотность исчезаетъ въ послѣдующихъ членахъ, въ Co, Rh, Jr и Ni, Pd, Pt, такъ какъ атомность ихъ быстро понижается.

Такимъ образомъ весь физическій и химическій характеръ разсматриваемыхъ 9-ти элементовъ вполнѣ опредѣляется ихъ положеніемъ въ періодической системѣ.

### Группа желѣза.

Металлы этой группы: желѣзо, кобальтъ и никкель, представляютъ постепенный переходъ отъ марганца къ мѣди. Особенно характерна для нихъ магнитность, свойственная не только свободнымъ металламъ, но и соединениямъ ихъ.

Желѣзо образуетъ три ряда соединений, по типамъ  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ . Высшая степень окисленія имѣетъ кислотный характеръ и соединения ея вполнѣ сходны съ соединениями марганцовистой и хромовой кислотъ: однако эти желѣзные соединения менѣе прочны. Для кобальта же и никкеля соответствующихъ соединений не существуетъ.

Соединенія окиси желѣза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , въ которыхъ заключается шести-атомная группа  $\text{Fe}_2$  (ср. стр. 377), вполнѣ сходны и изоморфны съ соединениями окиси марганца ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), окиси хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и окиси алюминія ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Онѣ наиболѣе постоянны и составляютъ обыкновеннѣйшія соединения желѣза. Окисныя же соединения кобальта ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) весьма непостоянны; никкель же не образуетъ окисныхъ солей.

Наконецъ существуютъ соединенія закиси желѣза ( $\text{FeO}$ ),

кобальта (CoO) и никкеля (NiO), въ которыхъ эти металлы являются двуатомными. Онѣ вполне сходны и изоморфны съ соединеніями окиси мѣди и металловъ магниевой группы. Закисныя соединенія желѣза менѣе постоянны, чѣмъ окисныя и легко окисляются въ послѣднія. Постоянство закисныхъ соединеній кобальта и никкеля приближаетъ эти металлы къ мѣди и цинку.

### Желѣзо.

Fe = 56.

Желѣзо (Ferrum), самый важный для практики металлъ, весьма распространено въ природѣ. Въ металлическомъ состояніи оно встрѣчается на земной поверхности только въ исключительныхъ случаяхъ (въ метеоритахъ), по причинѣ его легкой окисляемости. Существованіе его на другихъ небесныхъ свѣтилахъ (в. т. на солнцѣ), окруженныхъ водородной фотосферой, доказано спектральнымъ анализомъ.

Важнѣйшія желѣзныя руды суть: *железный блескъ* или *красный железнякъ* (окись желѣза  $Fe_2O_3$ ), *бурый железнякъ* (гидраты окиси желѣза), *магнитный железнякъ* ( $Fe_3O_4$ ), *шпатовый железнякъ* ( $FeCO_3$ ). Эти кислородныя руды служатъ исключительнымъ матеріаломъ для выплавки желѣза; другія руды, в. т. *железный колчеданъ*  $FeS_2$ , менѣе пригодны. Вывѣтриваніемъ рудъ желѣзо переходитъ въ почву и принимается растеніями, для произрастанія которыхъ необходимо небольшое количество желѣза. Въ животныхъ желѣзо заключается преимущественно въ кровяныхъ шарикахъ.

Въ практикѣ различаютъ три главныхъ вида желѣза: *чугунъ*, *сталь* и *железо* (кованое или полосовое), отличающіеся между собою химически по различному содержанію въ нихъ углерода.

*Чугунъ* заключаетъ отъ 3 до 6 процентовъ углерода, частью химически связаннаго, частью же примѣшаннаго

въ видѣ графита. При быстромъ охлажденіи сплавленнаго чугуна получается *бѣлый чугунъ*; въ которомъ большая часть углерода химически связана съ желѣзомъ. Онъ имѣетъ бѣловатый цвѣтъ, волокнистое или крупно-кристаллическое строеніе въ изломѣ, и весьма твердъ и хрупокъ. Удѣльный вѣсъ его 7,1. Плавится при 1400—1500 въ тѣстообразную массу, которая не годится для литья. За то химически связанный въ немъ углеродъ легко окисляется, почему бѣлый чугунъ служитъ для добыванія стали и желѣза.

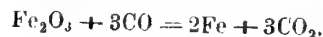
При медленномъ охлажденіи сплавленнаго чугуна, большая часть углерода выделяется въ чугунѣ въ видѣ графита, и получается *сѣрый чугунъ*. Онъ имѣетъ сѣрый цвѣтъ, мелко-зернистое строеніе и удѣльный вѣсъ 7,5. Онъ менѣе твердъ и хрупокъ, чѣмъ бѣлый чугунъ, плавится при 1100—1200° и служитъ поэтому для отливки чугунныхъ предметовъ. Оба вида по хрупкости не могутъ быть кованы.

*Сталь* заключаетъ 0,9—2% химически связаннаго углерода. Она имѣетъ сѣро-стальной цвѣтъ и мелкозернистое строеніе; удѣльный вѣсъ ея 7,6—7,8. Сталь плавится труднѣе чугуна (при 1850°, но легче чѣмъ желѣзо; сплавленная сталь вполне однородна и называется *литой сталью*. Быстро охлажденная сталь весьма тверда и хрупка, и называется *закаленной*; при медленномъ же охлажденіи она становится мягкой, упругой и легко куется — *отпущенная сталь*.

*Железо* содержитъ 0,2—0,6 процентовъ углерода. Оно имѣетъ сѣрый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 7,6; оно довольно мягко, весьма вязко и хорошо куется и вытягивается въ листы и проволоку. Накаленное до красна желѣзо размягчается и способно свариваться. Кованное желѣзо имѣетъ зернистое, а вытянутое волокнистое сложеніе; послѣднее гораздо крѣпче и вязче. Отъ продолжительныхъ сотрясеній волокнистое мягкое желѣзо становится зернистымъ и хрупкимъ, и тогда легко ломается. Желѣзо плавится только при ярко бѣлокалильномъ жарѣ (2100°).

*Металлурія желѣза.* Добываніе желѣза основано на прокаливаніи кислородныхъ рудъ его съ углемъ при высокой температурѣ.

По древнему способу, руду накачивали съ углемъ въ духовой печи; при этомъ большая часть угля сгораетъ и получается небогатое углеродомъ желѣзо, въ видѣ пористой массы, обрабатываемой затѣмъ ковкою. Теперь же изъ рудъ сначала выплавляется легкоплавкій чугуны, который затѣмъ перерабатывается въ сталь и желѣзо. Выплавка чугуна производится въ большихъ непрерывно дѣствующихъ доменныхъ или шихтовыхъ печахъ, наполняемыхъ поперебными слоями угля и смѣси измельченныхъ рудъ съ кремнеземистыми плавнями; требуемый для процесса воздухъ вдуваютъ воздуходувными машинами въ нижній горнъ печи. Сгараніемъ угля образуется окись углерода, восстанавливающая окислы желѣза:



Образовавшееся сначала желѣзо, опускаясь въ печи, соединяется съ углемъ и образуетъ чугуны, стекающій на дно печи. Землистые подмѣсы желѣзныхъ рудъ соединяются съ примѣшанными плавнями и образуютъ легкоплавкіе шлаки, предохраняющіе чугуны отъ окисленія.

Получаемый такимъ образомъ чугуны перерабатывается въ желѣзо и сталь, для чего требуется отнять отъ него углеродъ. Для полученія желѣза, чугуны сплавляютъ въ открытыхъ горнахъ (*фришование*) или въ пламенныхъ печахъ (*пудлингованіе*) при доступѣ воздуха (привавляя иногда окись желѣза), перебшивая массу пока она не сдѣлается тѣстообразною. При этомъ углеродъ сгораетъ и окисляются посторонніе примѣсы чугуна, в. т. сѣра, фосфоръ и кремній. Получаемую пудлинговую массу, чтобы придать ей большую однородность, проковываютъ и вытягиваютъ—полосовое желѣзо.

Сталь прежде получалась исключительно изъ желѣза (а не изъ чугуна) по способу *цементованія*. Для этого желѣзные полосы накачиваютъ продолжительное время съ углемъ, при чемъ желѣзо съ поверхности соединяется съ углемъ. За тѣмъ полосы перековываютъ, слова накачиваютъ съ углемъ и повторяютъ эту операцию пока не получится сталь съ желаемыми свойствами. Сплавляя такую сталь въ тигляхъ получаютъ болѣе однородную массу—литая сталь.

Теперь сталь обыкновенно получаютъ прямо изъ чугуна, по способу изобрѣтенному въ срединѣ пятидесятихъ годовъ Бессемеромъ. *Бессемерованіе* состоитъ въ томъ, что въ расплавленный чугуны пропускаютъ воздухъ подъ сильнымъ давленіемъ. Тогда углеродъ и другіе подмѣсы сгораютъ и получается сплавленная сталь; конецъ операциіи опредѣляется легко по спектру образуемаго пламени.

Продажное желѣзо, даже самая чистая струнная проволока, всегда содержитъ до 1% постороннихъ примѣсей, главнымъ образомъ углеродъ, марганецъ, сѣру, фосфоръ, кремній, азотъ. При раствореніи такого желѣза въ соляной кислотѣ, химически связанный углеродъ соединяется съ водородомъ и образуетъ разные углеводороды; гра-

фитный же углеродъ большей частью остается нераствореннымъ. Если же желѣзо растворить въ бромной водѣ или въ растворѣ хлористой мѣди, то весь углеродъ остается въ остаткѣ.

Для полученія химически чистаго желѣза, чистую окись желѣза или шавелевую соль накачиваютъ въ струѣ водорода:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Если восстановленіе производить ниже температуры краснаго каленія, то получается весьма тонкій, черный порошокъ, который будучи выброшенъ на воздухъ, загорается (пирофорическое желѣзо). Полученное же при болѣе высокихъ температурахъ восстановленное желѣзо не загорается на воздухѣ. Химически чистое желѣзо имѣетъ почти серебристо-бѣлый цвѣтъ, довольно мягко и весьма постоянно на воздухѣ; удѣльный вѣсъ его 7,78. Плавится въ пламени гремучаго газа. Желѣзо, получаемое гальваническимъ разложеніемъ сѣрно-желѣзистой соли, содержитъ немного водорода. Желѣзо магнитно, т. е. притягивается магнитомъ. Въ прикосновеніи съ магнитомъ оно само дѣлается магнитомъ, но только сталь сохраняетъ магнетизмъ, желѣзо же и чугуны мгновенно теряютъ его, по удаленіи магнита.

Въ сухомъ воздухѣ желѣзо не измѣняется, но въ влажномъ воздухѣ оно легко ржавѣетъ; при этомъ оно сначала превращается въ угле-желѣзистую соль, которая затѣмъ переходитъ въ гидратъ окиси желѣза; кромѣ того, въ ржавчинѣ заключается и амміакъ. При накачиваніи желѣза на воздухѣ, оно покрывается слоемъ *окалина*—состоящей изъ закиси-окиси желѣза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Въ атмосферѣ кислорода желѣзо сгораетъ яркимъ свѣтомъ.

При красно-калильномъ жарѣ желѣзо разлагаетъ воду, образуя закись-окись желѣза и вытѣсняя водородъ (срав. стр. 76):



Въ соляной и сѣрной кислотахъ желѣзо легко растворяется, выдѣляя водородъ; когда желѣзо содержитъ углеродъ, то вмѣстѣ съ водородомъ выдѣляются также углеводороды, придающіе водороду особый запахъ. Въ азотной кислотѣ желѣзо также легко растворяется съ выдѣ-

леніемъ окиси азота; но если погрузить желѣзо въ крѣпкую азотную кислоту и затѣмъ промыть водою, то такое желѣзо болѣе не растворяется въ азотной кислотѣ. Такая *пассивность желѣза* обуславливается образованіемъ на поверхности его особаго окисла.

### 1. Соединенія закиси желѣза.

Соли закиси желѣза получаютъ раствореніемъ желѣза въ кислотахъ или восстановленіемъ солей окиси желѣза:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{Zn} = 2\text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ . Онѣ имѣютъ въ водномъ состояніи блѣдно зеленый цвѣтъ и легко окисляются на воздухѣ въ соединенія окиси:  $2\text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Хлористое желѣзо  $\text{FeCl}_2$ , безводное, получается пропусканіемъ хлороводорода черезъ нагрѣтое желѣзо. Оно представляетъ бѣлую массу, которая при нагрѣваніи плавится, а при красно-кальномъ жарѣ возгоняется, въ видѣ блестящихъ шестигранныхъ пластинокъ. Изъ хлороводороднаго раствора оно кристаллизуется съ  $4\text{H}_2\text{O}$  въ зеленыхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ, расплывающихся на воздухѣ; при высушиваніи оно частью разлагается. Съ  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  оно образуетъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли, к. т.  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Іодистое желѣзо  $\text{FeJ}_2$ , получаемое нагрѣваніемъ желѣза съ іодомъ и водою, кристаллизуется также съ  $4\text{H}_2\text{O}$ .

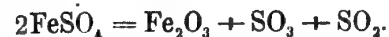
Закись желѣза  $\text{FeO}$  получается восстановленіемъ окиси желѣза посредствомъ окиси углерода и представляетъ черный порошокъ, который при нагрѣваніи легко окисляется.

Гидратъ закиси желѣза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , осаждается изъ солей закиси желѣза щелочами въ видѣ бѣлаго осадка, который быстро окисляется, принимая сначала зеленый, а наконецъ красно-бурый цвѣтъ. Онъ нѣсколько растворимъ въ водѣ и имѣетъ щелочную реакцію.

**Сѣрно-желѣзистая соль**  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  или *желѣзный купоросъ* кристаллизуется большими зелеными одноклиномѣрными призмами и легко растворяется въ водѣ. Въ сухомъ воздухѣ соль нѣсколько вывѣтривается, въ влажномъ же воздухѣ она окисляется и покрывается бурнымъ слоемъ основной сѣрно-желѣзной соли. При  $100^\circ$  она отдаетъ 6 частицъ воды, распадаясь въ бѣлый порошокъ. Послѣдняя частица воды выдѣляется только при  $300^\circ$ . Сѣрножелѣзистая соль содержится поэтому вполне какъ сѣрныя соли металловъ группы магнія. Подобно имъ она образуетъ двойныя соли съ сѣрно-кальевой и сѣрно-аммоніевой солями, кристаллизующіяся съ  $6\text{H}_2\text{O}$ , напр.  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Эти двойныя соли болѣе постоянны, чѣмъ сѣрно-желѣзистая соль, не вывѣтриваются и трудно окисляются на воздухѣ.

Сѣрно-желѣзистую соль получаютъ, растворяя желѣзо въ сѣрной кислотѣ. Въ техникѣ она добывается также изъ желѣзнаго колчедана  $\text{FeS}_2$ . При обжиганіи желѣзный колчеданъ теряетъ одинъ атомъ сѣры и переходитъ въ односѣрнистое желѣзо  $\text{FeS}$ ; послѣднее поглощаетъ въ присутствіи воды кислородъ воздуха и превращается въ желѣзный купоросъ, который затѣмъ извлекаютъ водою.

Желѣзный купоросъ имѣетъ обширное техническое примѣненіе и употребляется для приготовленія чернилъ и въ красильномъ дѣлѣ. При накаливаніи онъ разлагается по уравненію:



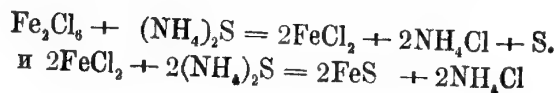
Эта реакція служитъ для полученія нордгаузенской дымящейся сѣрной кислоты (ср. стр. 187).

**Угле-желѣзистая соль**  $\text{FeCO}_3$  встрѣчается въ природѣ въ видѣ *шпатоваго желѣзняка*, образуя безцвѣтныя гексагональныя призмы, изоморфныя съ известковымъ и цинковымъ шпатами. Осаждая растворы солей закиси желѣза угленатріевой солью, получаютъ бѣлый объемистый осадокъ углежелѣзистой соли, которая весьма скоро окисляется въ гидратъ окиси желѣза. Углежелѣзистая соль нѣсколько растворима въ водѣ, содержащей угольный

ангидридъ и заключается въ многихъ минеральныхъ водахъ.

Фосфорно-железистая соль  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  встрѣчается въ видѣ минерала *vivianита*, въ тонкихъ синеватыхъ листочкахъ. Осажденная фосфорно-натріевой солью, изъ растворовъ солей закиси железа, фосфорно-железистая соль представляетъ бѣлый аморфный осадокъ, который на воздухѣ окисляется и синѣетъ.

Одно-сѣрнистое железо  $\text{FeS}$  получается сплавленіемъ железа и сѣры, въ видѣ темносѣрой, твердой и хрупкой массы, употребляемой въ лабораторіяхъ для добыванія сѣроводорода. Если тѣсную смѣсь железныхъ опилокъ и сѣрнаго цвѣта смочить водою, то соединеніе происходитъ уже при обыкновенной температурѣ. Осаждая соли закиси железа сѣрнистыми щелочами, получаютъ сѣрнистое железо въ видѣ чернаго осадка, который въ влажномъ состояніи на воздухѣ легко окисляется, переходя въ сѣрно-железистую соль. Тотъ же самый осадокъ, въ смѣси съ сѣрою, осаждается также изъ солей окиси железа, при чѣмъ послѣднія сперва восстанавливаются въ соли закиси железа:



## 2. Соединенія окиси железа.

Окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , называемая также *полуторною окисью*, встрѣчается въ природѣ окристаллизованною въ ромбическія призмы темно-сѣраго цвѣта съ металлическимъ блескомъ, въ видѣ *железнаго блеска*; въ аморфномъ состояніи она образуетъ болѣе распространенный *красный железнякъ*. Она получается при накаливаніи разныхъ гидратовъ окиси железа и добывается часто въ техничѣ накаливаніемъ железнаго купорося (*caput mortuum*). Такая окись железа представляетъ темно-красный порошокъ,

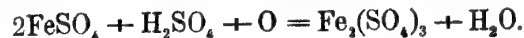
употребляемый для полированія металловъ и стекла; а также какъ краска.

Гидратъ окиси железа  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  выдѣляется ѣдкими щелочами изъ растворовъ солей окиси железа въ видѣ объемистаго краснобураго осадка, нерастворимаго въ водѣ и щелочахъ. При кипяченіи съ водою осадокъ уплотняется, выдѣляетъ воду и превращается въ гидратъ,  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ . Подобные ангидридные гидраты весьма распространены въ природѣ, образуя *бурый железнякъ*  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , *болотную руду*  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , *пиросидеритъ*  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  и, въ смѣси съ глиною, *охру*.

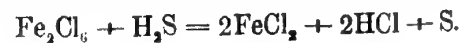
Свѣжо-осажденный гидратъ легко растворяется въ растворахъ хлорнаго железа и укусно-железной соли. Если такой растворъ подвергнуть діализу (ср. стр. 232), то въ діализаторѣ получается чистый растворъ водной окиси железа. Изъ такого раствора небольшими количествами кислотъ, щелочей и солей весь гидратъ осаждается въ видѣ студени.

Закись-окись железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  образуетъ *магнитный железнякъ*, окристаллизованный часто въ правильные октаэдры, имѣющие синевато-черный цвѣтъ. Магнитный железнякъ встрѣчается большими массами въ Швеции, Норвегіи и на Уралѣ, гдѣ въ Пермской губерніи, онъ образуетъ цѣлую гору, называемую «большой благодатью». Искусственнымъ путемъ онъ получается при пропусканіи водяныхъ паровъ черезъ накаленное железо (ср. стр. 423). Магнитный железнякъ составляетъ естественный магнитъ.

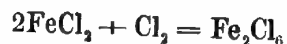
Соли окиси железа легко образуются окисленіемъ солей закиси въ присутствіи свободныхъ кислотъ:



Онѣ имѣютъ желто-бурый цвѣтъ. Дѣйствіемъ восстанавливающихъ веществъ онѣ легко превращаются въ соли закиси:



Хлорноо желѣзо  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  получаютъ въ водномъ раствороѣ, удобнѣе всего, пропуская хлоръ черезъ растворъ хлористаго желѣза:



При испареніи раствора получается желтая кристаллическая масса  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , легко растворимая въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При нагреваніи соль отчасти разлагается, выдѣляя хлороводородъ; остается смѣсь окиси желѣза и хлорнаго желѣза.

Безводное хлорное желѣзо получаютъ нагреваніемъ желѣза въ струѣ хлора; оно возгоняется въ видѣ зелено-бурыхъ шестигранныхъ чешуекъ, съ металлическимъ блескомъ, расплывающихся на воздухѣ. Плотность паровъ его найдена  $= 162(\text{H} = 1)$ , соотвѣтственно частичной формулѣ  $\text{FeCl}_6 = 325$ .

Сѣрно-желѣзная соль  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  получается раствореніемъ окиси желѣза въ сѣрной кислотѣ. По испареніи раствора, остается безводная соль въ видѣ бѣлой массы, которая медленно растворяется въ водѣ съ красно-бурымъ нѣтомъ. Съ сѣрно-щелочными солями сѣрно-желѣзная соль образуетъ квасцы:



Фосфорно-желѣзная соль  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  осаждается фосфорно-натріевой солью изъ желѣзныхъ солей въ видѣ бѣлаго осадка, нерастворимаго въ водѣ и уксусной кислотѣ.

Дву-сѣрнистое желѣзо  $\text{FeS}_2$  встрѣчается въ природѣ въ видѣ *желѣзнаго колчедана*, окристаллизованнаго въ правильные октаэдры, которые имѣютъ желтый блескъ. Онъ употребляется въ технику для добыванія сѣрной кислоты и желѣзнаго купороса. Искусственнымъ путемъ дву-сѣрнистое желѣзо получается разными способами.

### 3. Соединенія желѣзной кислоты.

Если сплавить желѣзные опилки съ силитрою, или же пропускать хлоръ черезъ растворъ йдеаго кали въ которомъ размѣшана водная окись желѣза, то образуется желѣзно-каліевая соль  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , кристаллизующаяся изъ щелочнаго раствора въ видѣ темно-красныхъ призмъ; она изоморфна съ калиевой солью хромовой и сѣрной кислотъ и легко растворяется въ водѣ. Получаемый красный растворъ въ скоромъ времени разлагается, выдѣляя водную окись желѣза и кислородъ. Свободная желѣзная кислота не получена: будучи выдѣлена изъ соли, она немедленно разлагается.

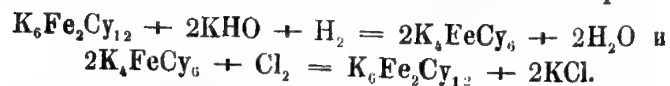
### Синеродистыя соединенія желѣза.

Желѣзо образуетъ съ синеродомъ (CN) весьма характерныя и важныя въ химической практикѣ соединенія. Если къ растворамъ солей завися или окиси желѣза прибавить синеродистый калий, то выдѣляются синеродистыя соединенія  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  и  $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ , въ видѣ бѣлыхъ осадковъ, быстро окисляющихся и синѣющихъ на воздухѣ. Въ избыткѣ синеродистыхъ щелочей они растворяются и образуютъ двойныя соли  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  и  $\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot 6\text{KCN}$ . Дѣйствіемъ кислотъ эти двойныя соли не разлагаются, но выдѣляются водородныя соединенія  $\text{H}_2\text{FeCy}_4 (= \text{FeCy}_4 \cdot 4\text{HCy})$  и  $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} (= \text{Fe}_2\text{Cy}_{12} \cdot 6\text{HCy})$  \*).

которые имѣютъ кислотный характеръ (подобно галондо-водородамъ) и черезъ замѣщеніе водорода металлами образуютъ цѣлый рядъ солей. Въ этихъ соляхъ желѣзо и синеродъ уже болѣе не отщепляются обыкновенными для нихъ реактивами (желѣзо не осаждается щелочами, а синеродъ не отщепляется серебряной солью).

\* Синеродаую группу CN выражаютъ часто знакомъ Cy (= Cyan).

Поэтому принимаютъ въ этихъ соединеніяхъ сложныя группы особеннаго строенія, сходныя съ галоидами. Группу ( $\text{FeCu}_6$ ), заключающуюся въ закисныхъ соединеніяхъ, *железисто-синеродистой* ( $\text{Ferrocyan}$ ), а группу ( $\text{Fe}_2\text{Cu}_{12}$ ), содержащуюся въ окисныхъ соединеніяхъ, *железно-синеродистой* ( $\text{Ferricyan}$ ). Железно-синеродистыя соединенія относятся къ железно-синеродистымъ вполне какъ окисныя соединенія железа къ закиснымъ; дѣйствіемъ раскисляющихъ веществъ первыя переходятъ въ послѣднія, а послѣднія обратно, окисляются въ первыя:



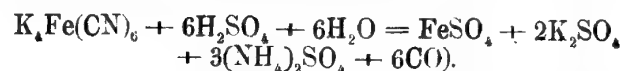
Подобныя синеродистыя соединенія даютъ, кромѣ железа, еще кобальтъ, марганецъ, хромъ и металлы платиновой группы.

**Железисто-синеродистый калий**  $\text{K}_4\text{FeCu}_6$  или *желтая синильная* соль образуется при дѣйствіи синеродистаго калия на железистыя соединенія, или на металлическое железо; въ послѣднемъ случаѣ участвуетъ въ реакціи кислородъ воздуха или воды. Въ технику эта соль, называемая *синь-кали*, добывается проваливаніемъ обугленныхъ отбросовъ отъ животныхъ продуктовъ (к. т. крови, роговъ, копытъ, кожаныхъ обрѣзковъ) съ поташомъ и железомъ. При этомъ углеродъ и азотъ содержащіеся въ животныхъ продуктахъ, образуютъ съ поташомъ синеродистый калий, а заключающаяся въ нихъ сѣра съ железомъ даетъ сѣрнистое железо. При выщелачиваніи сплава водою, взаимодѣйствіемъ KCN и FeS образуется желтая соль, очищаемая кристаллизациею:

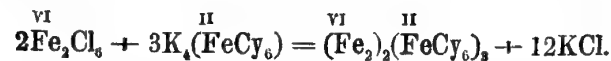


Желтая синильная соль кристаллизуется съ  $3\text{H}_2\text{O}$ , большими желтыми квадратными призмами и растворяется въ 3—4 ч. холодной воды. При  $100^\circ$  она теряетъ кристаллизационную воду и распадается въ бѣлый порошокъ. При красно-калийномъ жарѣ она разлагается на синеродистый калий, азотъ и углеродистое железо ( $\text{FeC}_2$ ). При нагреваніи желтой соли съ нѣсколькими разведенной

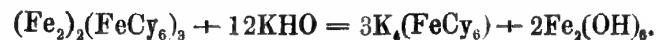
сѣрной кислотой половина синерода выдѣляется въ видѣ синеродистаго водорода. Крѣпкая сѣрная кислота разлагаетъ ее по уравненію:



Если къ крѣпкому раствору желтой соли прибавить крѣпкой соляной кислоты, то выдѣляется кристаллическая *железисто-синеродо-водородная кислота*  $\text{H}_4\text{FeCu}_6$ , которая на воздухѣ быстро синѣетъ. Желтая соль есть калиевая соль этой кислоты. Соли ея съ щелочными и щелочноземельными металлами легко растворимы въ водѣ; *натріевая соль* дурно кристаллизуется. Соли тяжелыхъ металловъ нерастворимы въ водѣ и получаютъ реакціями обмѣннаго разложенія. Если къ раствору соли окиси железа прибавить растворъ желтой соли, то получается темно-синій осадокъ, употребляемый въ технику какъ краска, подъ названіемъ *берлинской лазури* ( $\text{Fe}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{FeCu}_6$ )<sub>3</sub>:



Берлинская лазурь есть железисто-синеродная соль окиси железа; при дѣйствіи на нее ѣдкихъ щелочей она разлагается на желтую соль и водную окись железа:



Въ соляхъ окиси мѣди желтая соль даетъ красно-бурый осадокъ мѣдной соли  $\text{Cu}_2\text{FeCu}_6$ .

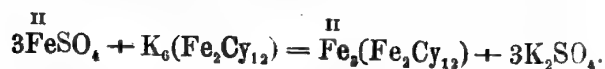
При дѣйствіи окисляющихъ веществъ желтая соль переходитъ въ *железно-синеродистый калий* или *красную синильную соль*  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cu}_{12}$ . Окисленіе удобнѣе всего производить, пропуская въ растворъ желтой соли хлоръ:



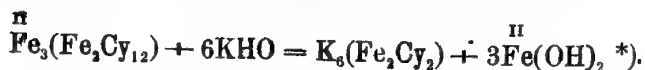
Смыслъ этой реакціи тотъ, что закисное (двуатомное) железо группы ( $\text{FeCu}_6$ ) переходитъ въ окисное железо группы  $\text{Fe}_2\text{Cu}_{12}$ .

Красная синильная соль, называемая также *солю Гмелина*, кристаллизуется изъ воды въ красныхъ ромбическихъ призмахъ. Крѣпкая соляная кислота осаждаетъ кристаллическую желѣзно-синеродо-водородную кислоту  $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{Cu}_{12}$ , которая легко разлагается.

Если къ раствору соли закиси желѣза прибавить растворъ красной соли, то выдѣляется темно-синій осадокъ  $\text{Fe}_2(\text{Fe}_2\text{Cu}_{12})$ , весьма похожій на берлинскую лазурь называемый *турбулевою синью*:



Турбулева синь есть желѣзно-синеродная соль закиси желѣза; дѣйствіемъ щелочей она разлагается на красную соль и на гидратъ закиси желѣза:



Въ соляхъ окиси желѣза красная синильная соль не производитъ осадка. Желтая синильная соль только съ солями окиси желѣза даетъ берлинскую лазурь, въ соляхъ же закиси она производитъ синевато-бѣлый осадокъ.

Этими реакціями легко могутъ быть различаемы закисныя соли желѣза отъ окисныхъ. Съ солями окиси роданистый калий (соединеніе разсматриваемое въ органической химіи) даетъ темно-красное окрашивание; закисныя же соли не измѣняются.

Растворъ дубильныхъ кислотъ производитъ въ соляхъ окиси темно-синій осадокъ, который въ смѣси съ растворомъ влѣя, образуетъ *чернила*.

\*) По новымъ изслѣдованіямъ берлинская лазурь и турбулева синь имѣютъ одинъ и тотъ же составъ  $(\text{FeCu}_6)_2$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2; \\ \text{Fe}; \end{array} \right.$  здѣсь удержаны болѣе простыя отношенія.

## Кобальтъ.

Co = 58,6.

Кобальтъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ *шпейсоваго кобальта* ( $\text{CoAs}_2$ ) и въ видѣ *кобальтоваго блеска* ( $\text{CoAs}_2 \text{ CoS}_2$ ).

*Металлическій кобальтъ* получается накаливаніемъ закиси кобальта съ углемъ или въ струѣ водорода. Онъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ съ красноватымъ отливомъ, весьма блестящъ, тягучъ и тугоплавокъ; удѣльный вѣсъ его 8,9. Онъ магнитенъ, но слабѣе чѣмъ желѣзо. На воздухѣ и подъ водою кобальтъ не измѣняется. Соленая и сѣрная кислоты дѣйствуютъ на него только трудно; азотная же кислота его легко растворяетъ.

Кобальтъ образуетъ преимущественно соединенія закиси ( $\text{CoO}$ ). Онъ весьма постоянны и изоморфны съ соединеніями закиси желѣза. Закисныя соли кобальта въ водномъ состояніи имѣютъ красноватый, а въ безводномъ—синій цвѣтъ.

### Закисныя соединенія кобальта.

**Хлористый кобальтъ**  $\text{CoCl}_2$ , получаемый раствореніемъ закиси кобальта въ соляной кислотѣ, кристаллизуется съ  $6\text{H}_2\text{O}$ , въ красныхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ. При нагреваніи водная соль теряетъ воду и переходитъ въ безводную соль, имѣющую синій цвѣтъ. Если написать растворомъ соли на бѣлой бумагѣ, то блѣдно-красноватые знаки по высыханіи не видны, но при нагреваніи бумаги они являются синими (*симпатическія чернила*).

**Закись кобальта**  $\text{CoO}$  получается въ видѣ зеленого порошка при накаливаніи гидрата безъ доступа воздуха.

**Гидратъ закиси кобальта**  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , осаждается щелочью

щелочами изъ горячихъ растворовъ солей кобальта, въ видѣ красноватаго осадка, быстро окисляющагося и бурющаго на воздухѣ; изъ холодныхъ растворовъ осаждаются синія основныя соли.

Сѣрно-кобальтовая соль  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется въ темно-красныхъ одноклиномѣрныхъ призмахъ; изъ нагрѣтаго раствора выдѣляется соль съ  $6\text{H}_2\text{O}$ . Она изоморфна съ сѣрными солями металловъ магнѣевой группы и образуетъ съ сѣрно-щелочными солями двойныя соли.

Азотная соль  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образуетъ красныя призмь, расплывающіяся на воздухѣ.

Сѣрнистый кобальтъ  $\text{CoS}$  осаждается сѣрнистыми щелочами изъ среднихъ растворовъ солей кобальта, въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

Силикаты кобальта. Если сплавить кобальтовое соединеніе со стекломъ, то получается темно-синее стекло, которое, будучи измельчено въ тонкій порошокъ, употребляется подъ названіемъ *шмальты* для окраски стекла и фарфора.

Въ технику шмальту добываютъ, сплавляя прямо кобальтовныя руды съ кварцомъ и поташомъ. Тогда кобальтъ съ кремнеземомъ и кали образуетъ силикатъ (шмальту), а другіе металлы, сопровождающіе кобальтъ въ его рудахъ, к. т. висмутъ, мышьякъ и преимущественно никкель, выдѣляются на днѣ тигля въ видѣ металлической массы; эта масса носитъ названіе *штейса* и служитъ для добыванія никкеля.

Если сплавить окись кобальта съ глиноземомъ, то также получается темно-синяя масса, употребляемая какъ краска, подъ названіемъ *кобальтоваго ультрамарина* или *сини Тенара*. Сплавляя окись кобальта съ окисью цинка, получаютъ зеленую краску, называемую *зеленой киноварью*.

## Соединенія окиси кобальта.

Окись кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3$  образуется при слабомъ накаливаніи азотной соли закиси кобальта въ видѣ чернаго порошка. При красно-калильномъ жарѣ она переходитъ въ закись-окись кобальта, а при бѣломъ жарѣ въ закись  $\text{CoO}$ .

Гидратъ окиси кобальта  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  получается въ видѣ темно-бурого порошка, если черезъ растворъ соли закиси кобальта, въ которому прибавленъ ѣдкій натръ, пропускать хлоръ.

При дѣйствіи на окись и на гидратъ сѣрною кислотой выдѣляется кислородъ и получается соль закиси кобальта. При нагрѣваніи съ соляной кислотой выдѣляется хлоръ:  $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Въ разведенной холодной соляной кислотѣ гидратъ растворяется, выдѣляя только немного хлора. Въ растворѣ, вѣроятно имѣется  $\text{Co}_2\text{Cl}_6$ , который однако при нагрѣваніи разлагается на  $2\text{CoCl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ .

Закись-окись кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} = \text{Co}_3\text{O}_4$ , соответствующая магнитному желѣзняку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , образуется при накаливаніи окисловъ кобальта и составляетъ черный порошокъ.

Если къ подвисленному уксусной кислотой раствору соли закиси кобальта прибавить азотисто-калиевой соли, то отдѣляется окись азота и, черезъ нѣкоторое время, выдѣляется желтый кристаллическій порошокъ двойной соли  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{KNO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ . Реакція эта весьма характерна для кобальта и служитъ для отдѣленія его отъ никкеля.

*Кобальтіаковыя соединенія.* Кобальтъ способенъ образовывать съ амміакомъ цѣлый рядъ особенныхъ соединеній, называемыхъ кобальтіаковыми. Въ нихъ кобальтъ заключается въ окисномъ состояніи; строеніе ихъ пока еще не разъяснено.

Если къ хлористому кобальту  $\text{CoCl}_2$  прибавить амміакъ, то вы-

дѣлившійся сначала гидратъ растворяется въ избыткѣ амміака. Оставляя такой растворъ на воздухѣ, бурый цвѣтъ его переходитъ въ красный. Если къ этому красному раствору прилить холодной крѣпкой соляной кислоты, то выдѣляется кирпично-красный порошокъ состава  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , называемый хлористымъ розео-кобальтіакомъ. Если же красный растворъ кипятить съ соляной кислотой, то выдѣляется красный порошокъ состава  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ , называемый хлористымъ пурпуро-кобальтіакомъ. Когда амміачный красный растворъ содержитъ много нашатыря, то соляная кислота выдѣляетъ желто-бурое кристаллическое соединеніе  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ -хлористый лутео кобальтіакъ. Подобныя соединенія получаются также съ кобальтовыми солями сѣрной и азотной кислотъ: напр.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , азотный розео-кобальтіакъ.

*Синеродистыя соединенія кобальта.* Въ соляхъ закиси кобальта-синеродистый калий даетъ свѣтло бурый осадокъ синеродистако-кобальта  $\text{Co}(\text{CN})_2$ , который растворяется въ избыткѣ KCN. Растворъ этотъ поглощаетъ на воздухѣ кислородъ и образуетъ кобальто-синеродисто-калиевую соль  $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ , соответствующую желѣзо-синеродисто-калиевой соли  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ . Она кристаллизуется, при испареніи раствора, въ безцвѣтныхъ ромбическихъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Сѣрная кислота осаждаетъ изъ раствора этой соли кобальто-синеродисто-водородную кислоту  $\text{H}_2\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ , кристаллизующуюся иглами.

## Н и к к е л ь.

Ni = 58,6.

Въ свободномъ состояніи никкель встрѣчается въ метеорномъ желѣзѣ. Главнѣйшія самородныя руды никкеля суть: купферниккель  $\text{NiAs}$  и никкелевой блескъ  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{NiAs}$ , (аналогичный кобальтовому блеску). Въ этихъ рудахъ никкель всегда сопровождается кобальтомъ; обратно кобальтъ обыкновенно сопровождается никкелемъ. Добываніе никкеля изъ его рудъ, а также изъ кобальтоваго шпейса (ср. стр. 434), требуетъ довольно сложныхъ операцій, описываемыхъ въ металлургіи. Въ продажѣ никкель встрѣчается обыкновенно въ кубическихъ кускахъ и содержитъ всегда мѣдь, желѣзо и другіе металлы. Для полученія чистаго никкеля накачиваютъ или щавелевоили угле-никкелевую соль въ струѣ водорода.

Никкель имѣетъ почти серебристо-бѣлый цвѣтъ, силь-

ный блескъ и весьма тягучъ (какъ желѣзо). Удѣльный вѣсъ восстановленнаго никкеля = 9,1, а сплавленнаго 8,8. Онъ плавится нѣсколько ниже чѣмъ желѣзо и имѣетъ магнитныя свойства. На воздухѣ онъ не измѣняется: въ соляной и сѣрной кислотахъ трудно растворяется, но легко въ азотной.

Подобно кобальту, никкель образуетъ соединенія закиси и окиси; послѣднія однако еще менѣе выступаютъ чѣмъ у кобальта. Вообще по общему характеру никкель стоитъ ближе къ мѣди, а кобальтъ ближе къ желѣзу. Соли закиси никкеля имѣютъ зеленый цвѣтъ, дополнительный красному цвѣту солей закиси кобальта; въ безводномъ состояніи они желты.

Закись никкеля  $\text{NiO}$ , получаемая накачиваніемъ гидрата, представляетъ сѣрый порошокъ, легко растворимый въ кислотахъ.

Гидратъ никкеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  выдѣляется ѣдкими щелочами изъ растворовъ солей никкеля, въ видѣ зеленого осадка, растворимаго въ амміакѣ, съ голубымъ цвѣтомъ.

Хлористый никкель  $\text{NiCl}_2$  кристаллизуется съ  $6\text{H}_2\text{O}$ , въ зеленыхъ одноосновныхъ призмахъ. При нагреваніи соль отдаетъ воду и дѣлается золотисто-желтою.

Синеродистый никкель  $\text{Ni}(\text{Cy})_2$  осаждается изъ растворовъ солей никкеля синеродистымъ калиемъ, въ видѣ зеленоватаго осадка, растворимаго въ избыткѣ KCN. Изъ этого раствора кристаллизуется двойная соль  $\text{NiCy}_2 \cdot 2\text{KCy} + \text{H}_2\text{O}$ , которая легко разлагается кислотами. Соединеній, соответствующихъ желтой и красной синильнымъ солямъ желѣза или синеродистымъ соединеніямъ кобальта, не существуетъ.

Сѣрно-никкелевая соль  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  образуетъ зеленныя ромбическія призмы, изоморфна съ сѣрными солями металловъ магниевой группы и даетъ аналогичныя двойныя соли.

Сѣрнистый никкель  $\text{NiS}$  осаждается сѣрнистымъ аммо-

ниемъ изъ растворовъ солей никкеля, въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ.

Оксидъ никкеля  $Ni_2O_3$  и гидратъ  $Ni_2(OH)_6$  получаютъ вполне какъ соответствующія соединения кобальта. Они реагируютъ вполне какъ перекиси и выдѣляютъ съ соляной кислотою хлоръ.

Никкель употребляется въ технику для получения нѣкоторыхъ сплавовъ. *Аргентанъ* или *мельхиоръ* или *новое серебро*, состоитъ обыкновенно изъ 50% мѣди, 25% никкеля и 25% цинка. Чѣмъ больше въ сплавѣ никкеля, тѣмъ бѣлѣе его цвѣтъ, и тѣмъ онъ крѣпче, тягучѣе и лучше полируется. Германскія никкелевыя монеты состоятъ изъ 75% Cu и 25% Ni.

Въ новѣйшее время никкель употребляютъ для покрыванія желѣзныхъ предметовъ, чтобы придать имъ пріятный видъ и предохранить ихъ отъ ржавленія. Такое *никкелованіе* производятъ, разлагая никкелевыя соли гальваническимъ токомъ и соединяя предметы съ отрицательнымъ полюсомъ. Лучше всего берутъ насыщенный при 20—25° водный растворъ чистой двойной сѣрно-никкелевой и аммоніевой соли ( $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 + 6H_2O$ ); если при этомъ положительный электродъ составленъ изъ чистаго никкеля, то растворъ постоянно восстанавливается.

### Платиновые металлы.

Къ платиновымъ металламъ, кромѣ платины, принадлежатъ металлы *палладій, родій, рутеній, осмій* и *иридій* — постоянные спутники платины въ природѣ. Мы уже видѣли, что эти металлы распадаются на двѣ группы (стр. 418): на группу *легкихъ платиновыхъ* металловъ и на группу *тяжелыхъ платиновыхъ* металловъ, обладающихъ болѣе высокими атомными и удѣльными вѣсами:

Ru 103 уд. в. 12,2 Rh 104 уд. в. 12,1 Pd 106 уд. в. 11,8  
Os (196) » » 22,4 Ir 192,7 » » 22,3 Pt 196,7 » » 21,1

Значительное сходство этихъ металловъ, по физическому и химическому характеру ихъ, еще полнѣе выражается въ соответствующихъ членахъ обѣихъ группъ. Кромѣ того, эти металлы представляютъ полную аналогію съ металлами желѣзной группы (стр. 418). Подобно желѣзу, рутеній и осмій имѣютъ сѣрый цвѣтъ, весьма тугоплавки и легко окисляются на воздухѣ. Палладій же и платина, подобно никкелю, бѣлѣе, легкоплавче и не окисляются кислородомъ. Въ химическомъ отношеніи рутеній и осмій, подобно желѣзу, болѣе металлоидны и кислотны, и способны образовать высшія кислотныя степени окисленія. Соединенія ихъ представляютъ полный паралелизмъ съ соединениями желѣза:

II OsO Закись осмія.	IV Os <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Окись осмія.	IV OsO <sub>2</sub> Двуокись осмія.	IV (OsO <sub>3</sub> ) Осмистый ангидридъ.
RuO Закись рутенія.	Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Окись рутенія.	RuO <sub>2</sub> Двуокись рутенія.	(RuO <sub>3</sub> ) Рутенистый ангидридъ.

Въ соединенияхъ OsO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, и OsCl<sub>4</sub>, RuCl<sub>4</sub>, явно проявляется четырехатомность этихъ металловъ. Кислотные ангидриды OsO<sub>3</sub> и RuO<sub>3</sub> не получены, но существуютъ соли соответствующихъ кислотъ осмистой H<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub> и рутенистой H<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>. Кромѣ вышеуказанныхъ соединений, осмій и рутеній образуютъ еще высшую форму окисленія OsO<sub>4</sub> (осмиевый ангидридъ) и RuO<sub>4</sub> (рутеновый ангидридъ), неизвѣстную для желѣза, въ которой они являются восьмиатомными; однако эти окислы не образуютъ соответствующихъ кислотъ или солей.

Родій и иридій, подобно кобальту не даютъ кислотныхъ степеней окисленія. Соединенія ихъ составлены по типамъ:

II RhO Закись.	IV Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Окись.	IV RhO <sub>2</sub> Двуокись.
----------------------	--	-------------------------------------

Соединенія окиси наиболѣе постоянны.

Наконецъ, платина и преимущественно палладій имѣ-

ютъ наиболѣе основной характеръ, обнаруживающійся въ постоянствѣ закисныхъ соединений  $PtX_2$  и  $PdX_2$ , сравнительно съ окисными соединениями  $PtX_4$  и  $PdX_4$ . Палладій, кромѣ того, способенъ образовать низшій окисель  $Pd_2O$  (недоокись палладія), по которому онъ приближается къ серебру.

Платиновые металлы встрѣчаются въ природѣ почти исключительно въ металлическомъ состояніи, въ видѣ небольшихъ зеренъ, составляющихъ такъ называемую *платиновую руду*. Они находятся исключительно въ песчаныхъ россыпяхъ въ немногихъ мѣстностяхъ, к. т. въ Бразиліи, Австраліи, на островѣ Суматрѣ и преимущественно на Уралѣ, гдѣ ежегодно добывается до 120 пудовъ платиновой руды. Добываніе платиновой руды изъ россыпей производится, подобно добыванію золота, промываніемъ и отмучиваніемъ струею воды, уносящей болѣе легкіе пески и глину. Платиновая руда содержитъ обыкновенно 50—80% и болѣе платины и всѣ спутники платины: палладій (до 2%), иридій (до 7%), родій (до 5%), осмій (до 1½%), рутеній (до 1½%); кромѣ того, она часто заключаетъ другіе металлы, к. т. золото, мѣдь и желѣзо.

*Отдѣленіе платины и ея спутниковъ* производится обыкновенно слѣдующимъ образомъ. Сначала руду обрабатываютъ разведенной царской водкою, растворяющей золото; при дѣйствіи ватѣмъ крѣпкой царской водки извлекаются платина, палладій, родій, рутеній и часть иридія, а остаются металлическія зерна или чешуйки сплава осмія съ иридіемъ—*осмистый иридій* (платиновый остатокъ).

Къ раствору прибавляютъ нашатыря; тогда осаждаются двойныя нашатырные соли платины и иридія, которыя при накаливаніи даютъ губчатую массу иридистой платины (губчатую платину). Такая платина прямо употребляется для изготовленія платиновыхъ предметовъ. Растворъ отфильтрованный отъ нерастворимыхъ нашатырныхъ солей содержитъ палладій, родій и рутеній. Погружая въ растворъ желѣзо, эти металлы выдѣляются въ

видѣ порошкообразнаго осадка; взаимное отдѣленіе ихъ изъ этого остатка производится разными способами. Отдѣленіе иридія и осмія изъ перваго платинового остатка также бываетъ весьма различно.

Изготовленіе платиновыхъ предметовъ (химическихъ тиглей и чашекъ) прежде производилось исключительно изъ губчатой платины; ее прессовали въ формы, накаливали и затѣмъ подвергали ковкѣ. Теперь, когда Девиль показалъ, что платина плавится въ пламени гремучаго газа, платиновые предметы обыкновенно отливаются, при чемъ для плавленія платины служатъ небольшіе горны изъ обожженной извести. Помощью плавленія, платина также весьма удобно можетъ быть добыта изъ руды, при этомъ осмій и слѣды рутенія выгораютъ и получается сплавъ платины съ иридіемъ и родіемъ, прямо применимый въ практикѣ.

### Рутеній и Осмій.

$Ru = 103,5 \quad Os = 198 *$

*Рутеній* имѣетъ сѣро-стальной цвѣтъ; онъ твердъ и хрупокъ и весьма тугоплавокъ. Въ порошкообразномъ состояніи онъ окисляется при накаливаніи на воздухѣ въ  $RuO$  и  $Ru_2O_3$ . Въ кислотахъ нерастворимъ. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали и селитрою онъ даетъ рутенистый калий  $K_2RuO_4$ .

При нагреваніи рутенія въ хлорѣ образуется  $RuCl_2$ , составляющій черный, нерастворимый въ кислотахъ порошокъ.  $Ru_2Cl_6$ , получаемый раствореніемъ  $Ru_2(OH)_6$  въ соляной кислотѣ, имѣетъ желтый цвѣтъ, расплывается на воздухѣ и образуетъ съ хлористыми щелочами растворимыя двойныя соли к. т.  $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$ .

$RuCl_4$ , извѣстенъ только въ двойныхъ соляхъ.

*Закись рутенія*  $RuO$ , *полуморная окись*  $Ru_2O_3$  и *двуокись*  $RuO_2$ , получаемая накаливаніемъ рутенія на воздухѣ, составляютъ черныя нерастворимыя въ кислотахъ порошкообразныя тѣла.

\*) Прямые опредѣленія установили для осмія атомный вѣсъ 198; вышеизложенное сопоставленіе осмія съ другими металлами платиновой и желѣзной группъ, съ большою вѣроятностью, показываетъ, что атомный вѣсъ его будетъ нѣсколько меньше атомнаго вѣса иридія (192,7) (ср. стр. 418).

Гидраты  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  и  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  получаютъ дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на соответствующіе хлориды; они растворимы въ кислотахъ.

Рутенистая кислота  $\text{H}_2\text{RuO}_4$  въ свободномъ состояніи не получается; соль  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ , получаемая сплавленіемъ рутенія съ ѣдкимъ кали и селитрою, растворяется въ водѣ съ оранжевымъ окрашиваніемъ. Если черезъ этотъ растворъ пропускать струю хлора, то выдѣляется золотисто-желтая кристаллическая масса—*рутеновый ангидридъ*  $\text{RuO}_4$ . Онъ плавится при  $40^\circ$ , кипитъ около  $100^\circ$ ; пары его имѣютъ запахъ азотистой кислоты сильно дѣйствуютъ на дыхательные органы и взрываютъ при  $180^\circ$ . Водю онъ разлагается, образуя  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$ . При менѣе продолжительномъ пропусканіи хлора черезъ растворъ  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  выдѣляются зеленовато-черные кристаллы, изоморфные съ марганцово-калиевой солью и представляющіе вѣроятно, составъ  $\text{KRuO}_4$ .

Осмій вполне сходенъ съ рутеніемъ. Онъ неплавокъ, и только спекается въ пламени гремучаго газа. Въ порошкообразномъ состояніи онъ при накаливаніи стареетъ въ осміевый ангидридъ. Азотная кислота и царская водка также окисляютъ его въ осміевый ангидридъ. Соединенія  $\text{OsCl}_2$  и  $\text{OsO}$ ,  $\text{Os}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{Os}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OsO}_2$  и  $\text{OsCl}_4$ , вполне сходны съ соответствующими соединеніями рутенія. При сплавленіи осмія съ ѣдкимъ кали и селитрою получается *осміево-калиевая соль*  $\text{K}_2\text{OsO}_4$ , которая изъ воднаго раствора кристаллизуется съ  $2\text{H}_2\text{O}$ , въ видѣ темнофіолетовыхъ октаэдровъ.

Самое прочное и характерное соединеніе осмія *осміевый ангидридъ*  $\text{OsO}_4$ , получается при накаливаніи осмія на воздухѣ или если дѣйствовать на осмій хлоромъ въ присутствіи воды. Онъ кристаллизуется большими безцвѣтными призмами, которые плавятся нѣсколько ниже  $100^\circ$  и закипаютъ нѣсколько выше  $100^\circ$ . Онъ имѣетъ весьма острый пронизывающій запахъ, похожій на запахъ хлористой сѣры. Возстановляющія, какъ и органическія вещества выдѣляютъ изъ него металлическій осмій; на этомъ основано употребленіе осміевого ангидрида для микроскопическихъ изслѣдованій. Ни  $\text{OsO}_4$ , ни  $\text{RuO}_4$  не даютъ соответственныхъ солей.

### Родій и Иридій.

$\text{Rh} = 104$ .  $\text{Ir} = 192,7$ .

Родій и иридій имѣютъ болѣе бѣлый цвѣтъ и легче плавятся, чѣмъ осмій и рутеній. Въ чистомъ состояніи они не растворяются ни въ кислотахъ, ни въ царской водкѣ; въ сплавѣ же съ платиною растворяются царской водкой.

Они образуютъ три ряда соединеній: соединенія закиси  $\text{IrO}$ , двуокиси  $\text{IrO}_2$  и полуторной окиси  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ .

Хлористый иридій  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ , получаемый нагреваніемъ иридія въ струѣ хлора, составляетъ зеленоватую кристаллическую массу, нерастворимую въ водѣ и кислотахъ. Съ хлористыми щелочами онъ образуетъ легко растворимыя въ водѣ двойныя соли, напр.  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Четырех-хлористый иридій  $\text{IrCl}_4$ , получаемый раствореніемъ иридія или окисловъ иридія въ царской водкѣ и выпариваніемъ раствора, образуетъ съ хлористымъ калиемъ и аммоніемъ нерастворимыя въ водѣ двойныя соли; напр.  $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , изоморфныя съ двойными солями хлористой платины.

Шести-хлористый родій  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$  имѣетъ красный цвѣтъ.

При сплавленіи родія и иридія съ ѣдкимъ кали и селитрою получаютъ двуокиси  $\text{RhO}_2$  и  $\text{IrO}_2$ .

### Палладій.

$\text{Pd} = 106,2$

Кромѣ платиновой руды, въ которой находится постоянно палладій, онъ встрѣчается еще въ бразильскомъ золотѣ и въ нѣкоторыхъ селенистыхъ рудахъ (на Гарцѣ). Онъ имѣетъ серебрино-бѣлый цвѣтъ, плавится и сваривается легче платины. Въ мелко измелченномъ видѣ онъ растворяется въ крѣпкихъ сѣрной, соляной и азотной кислотахъ. При накаливаніи на воздухѣ онъ сначала слегка окисляется, но при болѣе высокой температурѣ снова возстановляетъ свою металлическую поверхность.

Палладій обладаетъ характерной способностью поглощать и сгущать значительныя количества водорода. Поглощеніе водорода (до 960 объемовъ) происходитъ при накаливаніи палладія до  $100^\circ$ ; удобнѣе оно достигается слѣдующимъ образомъ. Разлагаютъ воду гальваническимъ токомъ, употребляя у отрицательнаго полюса палладіевый электродъ. Тогда выдѣляемый водородъ весь поглощается палладіемъ (до 960 объемовъ); при этомъ палладій расширяется (на  $\frac{1}{10}$  ч. объема) и дѣлается болѣе легкимъ, сохраняя вполне металлическій характеръ. Изслѣдованія Дебре показали, что это есть соединеніе

$\text{Pd}_2\text{H}$ , въ которомъ растворенъ еще водородъ. На воздухѣ водородистый палладій раскаляется, такъ какъ водородъ его окисляется въ воду. Онъ дѣйствуетъ на многія тѣла сильно восстанавливающимъ образомъ, подобно водороду въ состояніи выдѣленія. При накаливаніи весь водородъ выдѣляется.

Подобно палладію соединяются съ водородомъ, при накаливаніи (до 300—400°), также калий и натрій, образуя соединения  $\text{K}_2\text{H}$  и  $\text{Na}_2\text{H}$ . Способность металловъ группы VIII, т. е. платины и желѣза, пропускать въ накаленномъ состояніи водородъ, указываетъ на образование подобныхъ водородистыхъ соединений.

Интересное свойство палладія, внесеннаго въ пламя спиртовой лампы, покрываться сажею, также объясняется способностью его поглощать водородъ; въ данномъ случаѣ палладій извлекаетъ его изъ углеродистыхъ соединений, выдѣляя углеродъ.

Палладій является элементомъ дву- и четырех-атомнымъ, образуя соединения закиси ( $\text{PdO}$ ) и окиси ( $\text{PdO}_2$ ). Закисныя соли хорошо охарактеризованы и наиболѣе постоянны.

Хлористый палладій  $\text{PdCl}_2$  получается по испареніи раствора палладія въ царской водкѣ, въ видѣ бурой массы, распыливающейся на воздухѣ. Онъ образуетъ съ хлористыми щелочами легко растворимыя двойныя соли, напр.  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ .

Іодистый палладій  $\text{PdI}_2$  осаждается въ видѣ черного, вполне нерастворимаго въ водѣ осадка, если къ раствору соли закиси палладія прибавить іодистый калий. Реакція эта служитъ для количественнаго отдѣленія іода отъ брома и хлора въ галогидныхъ соляхъ.

Закись палладія  $\text{PdO}$  получается осторожнымъ нагреваніемъ азотной соли въ видѣ черного порошка. При накаливаніи она переходитъ въ *недоокись*  $\text{Pd}_2\text{O}$ .

Растворяя палладій въ сѣрной и азотной кислотахъ получаютъ соли  $\text{Pd}(\text{SO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ .

Четырех-хлористый палладій  $\text{PdCl}_4$ , образующійся при раствореніи палладія въ царской водкѣ, при испареніи раствора распадается на  $\text{PdCl}_2$  и хлоръ. Если къ раствору прибавить хлористый калий или хлористый аммоній, то получаютъ темнокрасныя двойныя соли, нерастворимыя въ водѣ и весьма сходныя съ двойными хлористыми солями платины.

### Платина.

$\text{Pt} = 196,7$

Кованная платина имѣетъ сѣроватобѣлый цвѣтъ и удѣльный вѣсъ 21,4. Она весьма ковкая, тягуча и даетъ тонкіе листы и проволоку. Она не плавится въ жарѣ достигаемомъ въ горнахъ, но только размягчается и тогда легко сваривается. Въ пламени же гремучаго газа она плавится и нѣсколько улетучивается. Сплавленная платина поглощаетъ кислородъ, выдѣляющійся снова при охлажденіи (ср. серебро). Сгущеніе кислорода на поверхности платины происходитъ также при обыкновенной температурѣ; въ особенности оно присуще *платиновой черни* и *губчатой платинѣ*. Первая получается въ видѣ весьма тонкаго черного порошка, если растворъ хлорной платины ( $\text{PtCl}_4$ ) нагревать съ водою и сахаромъ; она сгущаетъ до 250 объемовъ кислорода. Губчатая платина получается накаливаніемъ напатырной платины  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , въ видѣ весьма пористой губки. Этой способностью платины сгущать кислородъ обуславливаются, какъ мы видѣли, многія реакціи. Такъ водородъ загорается на воздухѣ дѣйствіемъ губчатой платины; сѣрнистый ангидридъ и кислородъ образуютъ при 100° сѣрный ангидридъ. При красномъ калпльномъ жарѣ платина свободно пропускаетъ водородъ, между тѣмъ какъ кислородъ и другіе газы не просачиваются.

Кислотами платина не измѣняется и растворяется только въ жидкостяхъ, выдѣляющихъ свободный хлоръ, в. т.

въ царской водкѣ. Вслѣдствіе этой неизмѣняемости отъ кислотъ, постоянства при накаливаніи и тугоплавкости, платина служитъ незамѣнимымъ матеріаломъ для изготовленія химическихъ тиглей, чашекъ, ретортъ и проволокъ. Присутствіе иридія, обыкновенно заключающагося въ дѣльной платинѣ, придаетъ ей еще большую упорность.

Ѣдкія щелочи, сѣрнистыя и синеродистыя ихъ соединенія разѣдаютъ платину при краснокальномъ жарѣ. Съ фосфоромъ, мышьякомъ, кремніемъ и съ многими тяжелыми металлами (преимущественно со свинцомъ) платина образуетъ легкоплавкіе сплавы, возстановляя эти тѣла даже изъ солеобразныхъ ихъ соединений. Подобныя вещества по этому не могутъ быть накаливаемы въ платиновыхъ тигляхъ.

Платина является элементомъ дву- и четырех-атомнымъ, образуя соединенія закиси ( $PtO$ ) и окиси ( $PtO_2$ ). Самое важное соединеніе платины:

Хлорная платина  $PtCl_4$ , образуется при раствореніи платины въ царской водкѣ, и остается по испареніи раствора въ видѣ красно-бурой кристаллической массы, расплывающейся на воздухѣ. Съ хлористымъ калиемъ и аммоніемъ она образуетъ двойныя соли, называемыя хлороплатинатами, напр.  $PtCl_4 \cdot 2KCl$ , которыя въ водѣ трудно растворяются, а въ спиртѣ вполнѣ нерастворимы. Нашатырная платина  $PtCl_4 \cdot 2NH_4Cl$  при накаливаніи даетъ губчатую платину. Подобныя нерастворимыя соли платина образуетъ съ цезіемъ и рубидіемъ, а также съ таліемъ, — натріевая же соль легко растворяется. При  $200^\circ$  хлорная платина распадается на хлористую платину  $PtCl_2$  и хлоръ.

Если къ раствору хлорной платины прибавить ѣдкаго натра, а затѣмъ пересытить угусной кислотой, то выдѣляется красно-бурый осадокъ гидрата платины  $(PtOH)_4$ . Онъ не растворяется въ разведенныхъ кислотахъ (за исключеніемъ угусной) и въ ѣдкихъ щелочахъ, образуя съ ними соли. Кислотныя соли, в. т.  $Pt(SO_4)_4$ , весьма непостоянны; болѣе прочны щелочныя соли. Послѣднія об-

разуются также при сплавленіи платины съ ѣдкими щелочами и съ азотно-щелочными солями. Кислотный характеръ гидрата платины приближаетъ платину къ золоту.

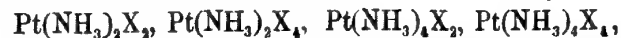
Сѣроводородъ изъ раствора хлорной платины осаждаетъ черную *двусѣрную платину*  $PtS_2$ ; она растворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя съ ними сульфосоли.

Хлористая платина  $PtCl_2$  получается при накаливаніи хлорной платины, въ видѣ зеленоватаго, нерастворимаго въ водѣ порошка. Съ хлорестыми щелочами она образуетъ легко растворимыя двойныя соли, напр.  $PtCl_2 \cdot 2NaCl$ . При нагреваніи съ ѣдкимъ кали, она образуетъ гидратъ закиси платины  $Pt(OH)_2$ .

Подобно желѣзу и кобальту, платина образуетъ сложныя синеродистыя соединенія, сходныя съ производными желтой синильной соли. Если хлористую платину ( $PtCl_2$ ) растворить въ синеродистомъ калии, то по испареніи раствора, выдѣляются большія призмы *платинисто-синеродистой калия*  $PtCu_2 \cdot 2KCu + 3H_2O$ . Соль эта обладаетъ прекраснымъ дихроизмомъ; она просвѣчиваетъ желтымъ цвѣтомъ, а отражаетъ голубой цвѣтъ. Соединеніе это содержится какъ калиевая соль кислоты  $PtCu_2H_2$ . Соли ея съ тяжелыми металлами получаютъ реакціями обменнаго разложенія; всѣ онѣ обладаютъ прекраснымъ дихроизмомъ. Сѣроводородъ освобождаетъ изъ нихъ свободную кислоту, кристаллизующуюся золотистыми иглами.

Подобныя сложныя синеродистыя соединенія образуютъ и всѣ другіе платиновые металлы.

Подобно кобальту, платина способна образовывать съ амміакомъ цѣлый рядъ весьма постоянныхъ соединеній. Онѣ составлены по формуламъ:



гдѣ X обозначаетъ кислотныя группы или галоиды. Черезъ замѣщеніе кислотныхъ группъ водянными остатками, они образуютъ аммоніевыя основанія, напримѣръ

$\text{Pt}(\text{NH}_4)(\text{OH})_2$ , вполне сходны съ щелочами. Подобныя соединения образуютъ и другіе платиновые металлы. Природа и строеніе этихъ, въ многихъ отношеніяхъ замѣчательныхъ соединений, еще не разъяснены.

### Спектральный анализъ.

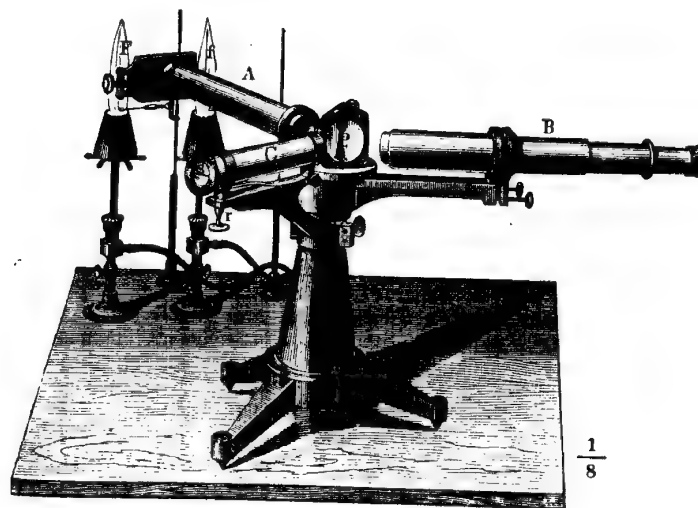
Мы видѣли, что нѣкоторые металлы (а также металлоиды), внесенные въ свободномъ состояніи или въ видѣ летучихъ соединений въ безцвѣтное пламя спиртовой лампы или газовой горѣлки, окрашиваютъ его въ характерные цвѣта. Такъ, натрій окрашиваетъ пламя въ желтый цвѣтъ, калий въ фіолетовый, талій въ зеленый, литій въ кармузиновый и т. д. Разложеніе испускаемыхъ этими тѣлами свѣтовыхъ лучей, и вообще всякаго свѣта, посредствомъ призмы, и разсмотрѣніе получаемого такимъ образомъ спектра, составляетъ основаніе *спектрального анализа*, введеннаго впервые въ науку изслѣдованіями Бунзена и Кирхгоффа (въ пятидесятихъ годахъ), и который съ тѣхъ поръ приобрѣлъ такое обширное примѣненіе и развитіе, что онъ составляетъ одно изъ величайшихъ научныхъ приобретеній всѣхъ временъ.

Извѣстно, что каждое раскаленное до бѣлаго свѣченія твердое или жидкое тѣло (какъ напр. сплавленная платина, или известъ раскаленная въ гремучемъ газѣ, или обыкновенное пламя, заключающее частички накаленнаго угля) испускаетъ свѣтовые лучи всѣхъ преломляемостей, и поэтому даетъ непрерывный спектръ со всѣми радужными цвѣтами отъ краснаго до фіолетоваго. Раскаленные же газы или парообразныя тѣла, молекулы которыхъ двигаются свободно, испускаютъ свѣтовые лучи только опредѣленной преломляемости, и поэтому спектры ихъ состоятъ изъ отдѣльныхъ свѣтовыхъ линій. Такъ желтое пламя натрія показываетъ въ спектрѣ одну яркую желтую линію (см. прилагаемую таблицу спектровъ), которая при сильномъ увеличеніи раздвояется. Эта реакція столь чувствительна, что при помощи ея можно открывать  $\frac{1}{3,000,000}$  часть миллиграмма натрія, и

присутствіе его обнаруживается почти повсюду. Фіолетовое пламя калия даетъ спектръ, состоящій изъ одной красной и синей линіи. Красное пламя стронція показываетъ нѣсколько красныхъ и одну синюю линію. Всѣ эти линіи характеризуются совершенно опредѣленнымъ указателемъ преломленія, слѣдовательно занимаютъ опредѣленное положеніе въ спектрѣ.

Если въ пламени имѣется нѣсколько тѣлъ, то отдѣльныя спектральныя линіи видны одновременно.

Для изслѣдованія спектровъ въ лабораторіяхъ употребляется *спектральный приборъ* слѣдующаго устройства (фигура 64). Въ серединѣ его находится трехгранная



Фиг. 64.

призма  $P$  изъ свинцоваго стекла (флинтгласа). Трубка  $A$  имѣетъ на удаленномъ отъ призмы концѣ подвижную вертикальную щель, передъ которой ставится свѣтящее тѣло или пламя  $F$ . Проникающіе черезъ щель лучи проходятъ чрезъ стекла, находящіяся въ трубкѣ  $A$ , параллельное направленіе и падаютъ на призму  $P$ . Прелом-

ленные призмю лучи, т. е. спектръ, разматриваются черезъ зрительную трубку *B*. Для опредѣленія относительнаго положенія спектральныхъ линій служитъ трубка *C*, имѣющая на горизонтальной щели *S* стеклянную прозрачную шкалу. Освѣщая шкалу свѣтящимъ пламенемъ, дѣленія ея отражаются поверхностью призмы и при надлежащемъ положеніи трубки *C* проникаютъ въ зрительную трубку *B*, такъ что одновременно въ ней видны изслѣдуемый спектръ и дѣленія шкалы. Чтобы имѣть возможность разматривать и сличать одновременно два спектра, для этого передъ одной половиною (верхнею или нижнею) щели трубки *A* прикрѣплена трехгранная прямоугольная призма, отражающая лучи втораго боковаго пламени (*f*) и направляющая ихъ черезъ трубку *A* на призму *P*. Такимъ образомъ въ зрительной трубкѣ *B* представляются два горизонтальныхъ спектра, одинъ надъ другимъ, а между ними дѣленія шкалы. Способъ этотъ примѣняется часто для сличенія спектровъ разныхъ тѣлъ съ солнечнымъ спектромъ.

*Установленіе спектральнаго прибора.* Для наблюденія спектровъ помощью описаннаго прибора, требуется предварительно установить приборъ надлежащимъ образомъ. Трубка *A* со щелью заключаетъ еще собирающее стекло, придающее проходящимъ черезъ щель свѣтовымъ лучамъ параллельное направленіе; поэтому щель должна находиться въ фокусѣ собирающаго стекла. Это достигается слѣдующимъ образомъ. Зрительную трубку (*B*) вывинчиваютъ изъ штатива и, визируя на отдаленный предметъ, приспособляютъ ее къ воспріятію параллельныхъ лучей; тогда снова вставляютъ ее въ штативъ, визируютъ на щель, освѣщаемую натріевымъ пламенемъ, и выдвигаютъ щель въ трубкѣ *A*, такъ что она ясно будетъ видна въ зрительной трубкѣ. Щель должна быть весьма узкой, иначе спектральныя линіи не ясно очерчены; для весьма слабыхъ же спектральныхъ линій щель требуется нѣсколько расширить. Иногда въ спектрѣ замѣчаются горизонтальныя черныя линіи.—это зависитъ отъ пылинокъ, пристающихъ къ щели.

Вѣрное положеніе трубки со щелью къ призмѣ обыкновенно уже отмѣчено на штативѣ. Оно должно быть такое, что преломленные призмю спектральныя лучи проходили бы черезъ нее по возможности симметрично, т. е. въ минимумѣ ихъ средняго отклоненія, такъ какъ иначе (вслѣдствіе неодинаковой преломляемости) положеніе спектральныхъ линій оказалось бы неодинаковымъ. Преломленіе же лучей тогда наиболее симметрично, когда средніе желтые лучи (линіи *E* солнечнаго спектра) проходятъ черезъ призму въ минимумѣ ихъ отклоненія. Тогда зрительной трубкѣ даютъ та-

кое положеніе, что зеленныя лучи находились бы въ серединѣ поля зрѣнія.

*Положеніе спектральныхъ линій* опредѣляютъ помощью шкалы, находящейся въ трубкѣ *C*. Обыкновенно (по Бунзену) ее устанавливаютъ такимъ образомъ, что дѣленіе 50 шкалы совпадало бы съ желтой натріевой линіею; тогда калиевая красная линія ( $\alpha$ ) находится (въ приборѣ Дезага) на дѣленіи 17, а фіолетовая линія на 152. Но такъ какъ отклоненіе и разсыянне спектральныхъ лучей зависитъ отъ природы стекла, изъ котораго сдѣлана призма, то показанія различныхъ приборовъ не прямо сличимы, но должны быть сведены на абсолютную мѣру. Удобнѣе всего это производить такимъ образомъ, что дѣленія шкалы сличаютъ съ солнечнымъ спектромъ, который одновременно проявляютъ въ зрительной трубкѣ помощью отражательной призмы (см. выше); положеніе наблюдаемыхъ спектральныхъ линій опредѣляютъ по соотношенію ихъ къ чернымъ фраунгоферовымъ линіямъ.

Выше описанный спектральный приборъ употребляется обыкновенно въ химическихъ лабораторіяхъ. Кромѣ его существуютъ еще разныя другія, приспособленныя для специальныхъ цѣлей, к. т. для микроскопическихъ изслѣдованій, для наблюденія звѣздъ и солнца. Для болѣе точныхъ наблюденій, для достиженія болѣе широкихъ спектровъ, примѣняютъ нѣсколько призмъ изъ цѣльнаго стекла или же наполненныя сѣроуглеродомъ.

Въ послѣднее время для лабораторныхъ цѣлей удобно употребляютъ также такъ называемыя *прямолинейныя* спектроскопы (*à vision directe*), черезъ которые спектры видны безъ отклоненія, въ томъ направленіи, въ которомъ свѣтъ тѣла дѣйствительно находится. Достигаютъ этого помощью комбинаціи нѣсколькихъ призмъ составленныхъ изъ различныхъ стеколъ, допускающихъ разсыянне лучей безъ отклоненія ихъ.

Для полученія спектровъ нѣкоторыхъ металловъ, к. т. щелочныхъ и щелочно-земельныхъ, достаточно ввести ленту соединенія ихъ въ пламя спиртовой или газовой горѣлки. При этомъ часто восстанавливается соединеніе и получается спектръ самаго металла. Такъ напр. хлористый натрій, разлагается, вѣроятно, сначала пламенемъ на  $\text{HCl}$  и  $\text{NaHO}$ , который восстанавливается углемъ въ металлическій натрій, окрашивающій пламя въ желтый цвѣтъ. Соединенія же трудно разлагаемыя (к. т. соли барія) даютъ иногда самостоятельныя спектры, отличныя отъ спектра свободнаго металла; это особенно рѣзко наблюдается при соединеніяхъ мѣди.

Большинство металловъ однако требуетъ для превращенія въ парообразное состояніе значительно высшей температуры, чѣмъ имѣется въ газовомъ пламени. Для

достижения ея, заставляют проходить электрическія искры между электродами, состоящими изъ изслѣдуемаго металла. Вслѣдствіе этого незначительное количество металла улетучивается и даетъ свойственный ему, свѣтъ наблюдаемый съ помощью спектроскопа. Этимъ способомъ могутъ быть изслѣдованы всѣ металлы, даже наименѣе летучіе, к т. золото, желѣзо платина. Спектры ихъ большей частью весьма сложны и представляютъ значительное число свѣтлыхъ линій. Такъ въ спектрѣ желѣза определено до 450 линій.

Вмѣсто составленныхъ изъ металловъ электродовъ, можно также примѣнять (по *Бунзену*) обыкновенные угольные электроды, которые пропитываютъ растворами изслѣдуемыхъ металловъ. Получаемые этимъ способомъ спектры (*Funkenspectrum*) часто различаются отъ обыкновенныхъ пламенныхъ спектровъ.

Другой весьма удобный способъ для проявленія спектровъ искры открытъ *Lescoq de Boisbaudran*омъ, по которому индукціонныя искры заставляютъ проходить черезъ растворъ изслѣдуемаго металла. Растворъ находится въ небольшомъ пробирномъ цилиндрѣ, въ дно котораго впадна платиновая проволока; другая платиновая проволока, составляющая второй электродъ, находится надъ поверхностью жидкости и соединена съ положительнымъ полюсомъ Румкорфовой спирали. Этимъ способомъ легко проявляются спектры всѣхъ металловъ; помощью его также были открыты галлій.

Спектры элементарныхъ газовъ также могутъ быть получены пропусканиемъ электрическихъ искръ. Такъ напр. водородъ свѣтится блѣднокраснымъ свѣтомъ и даетъ спектръ, состоящій изъ ярко-красной, зеленой и голубой линій. Азотъ накаленный искрами испускаетъ фіолетовой свѣтъ: спектръ его состоитъ изъ большого числа линій, между которыми особенно выступаютъ фіолетовыя. Удобнѣе же спектры газовъ наблюдаются, если такъ называемыя Гейслеровы трубки наполнить разряженными газами и пропускать черезъ нихъ разрядъ Румкорфовой спирали.

Этимъ способами легко открыть и охарактеризовать химическіе элементы. Ими въ теченіи послѣдняго десятилѣтія открыты были шесть новыхъ металловъ: цезій, рубидій, таллій, индій, галлій и скандій.

Кромѣ этихъ прямыхъ свѣтлыхъ спектровъ существуютъ еще темные спектры, или *спектры поглощенія*. Мы

видѣли, что каждое раскаленное жидкое или твердое тѣло даетъ непрерывный радужный спектръ. Если между такимъ свѣтомъ и щелью спектроскопа помѣстить нѣкоторые прозрачныя вещества или окрашенные растворы, то эти тѣла поглощаютъ лучи определенной преломляемости, допуская свободный проходъ другимъ лучамъ. Поэтому въ спектроскопѣ мы увидимъ радужный спектръ, прерванный поперечными темными линіями или полосами. Такъ растворы солей диіміа и церія поглощаютъ определенные лучи и образуютъ въ спектрѣ характерныя темныя линіи. Подобнымъ образомъ содержатся и газы. Бѣлый свѣтъ прошедшій чрезъ воздухъ показываетъ въ спектрѣ нѣсколько темныхъ линій, свойственныхъ азоту, кислороду и водяному пару. Въ высшей степени такой способностью поглощенія обладаютъ всѣ раскаленные газы или пары. Если пропускать бѣлый свѣтъ, дающій непрерывный спектръ, напр. свѣтъ накаленной платины или друммондовъ свѣтъ, черезъ желтое натріевое пламя, то въ радужномъ спектрѣ бѣлага свѣта увидимъ черную черту, вполне соответствующую, по своему положенію, желтой натріевой чертѣ; свѣтлая желтая натріевая черта превращается въ такомъ случаѣ въ темную. Пропуская бѣлый свѣтъ черезъ калиевое пламя, при такихъ же условіяхъ, увидимъ двѣ черныя черты, соответствующія двумъ чертамъ, красной и голубой, калиеваго спектра. Явленія эти составляютъ такъ называемые *обращенные спектры*. Этимъ способомъ легко получаютъ обращенные спектры всѣхъ элементовъ. Причина этого явленія, разъясненная *Кирхгофомъ*, состоитъ въ томъ, что каждый накаленный газъ поглощаетъ именно *лучи той преломляемости, какіе онъ самъ выпускаетъ*. Когда черезъ желтое натріевое пламя проходитъ яркій бѣлый свѣтъ, то желтые лучи его удерживаются и поглощаются пламенемъ, между тѣмъ какъ всѣ другіе лучи проникаютъ черезъ пламя, почти безъ ослабленія. Поэтому въ радужномъ спектрѣ бѣлага свѣта будетъ недоставать желтыхъ лучей определенной преломляемости; а если преломленные лучи бѣлага свѣта будутъ значительно ярче, чѣмъ желтые лучи натріеваго пламени, то получаемая отъ на-

тріевого пламени, желтая черта покажется сравнительно темнѣе—получится темная черта.

Эти явленія открыли спектральному анализу новую неожиданную область, примѣняя его къ изслѣдованію химическаго состава солнца и небесныхъ свѣтилъ.

Извѣстно, что въ радужномъ спектрѣ солнца представляется множество темныхъ линій, называемыхъ, по первому изслѣдователю ихъ, *фраунгоферовыми*. Объясненіе ихъ, на основаніи всего вышеизложеннаго, какъ это показалъ Кирхгоффъ, весьма просто вытекаетъ изъ слѣдующей гипотезы. Солнце состоитъ изъ твердаго или жидкаго накаленнаго ядра, окруженнаго фотосферою накаленныхъ газовъ или парообразныхъ тѣлъ. Тогда не прерывный спектръ накаленнаго ядра долженъ быть перерѣзанъ темными линіями обращенныхъ спектровъ тѣхъ газовъ, которые находятся въ солнечной фотосферѣ. Точное сличеніе фраунгоферовыхъ линій съ спектральными линіями разныхъ элементовъ показало, что въ солнечной фотосферѣ заключаются главнымъ образомъ желѣзо, натрій, магній, кальцій, хромъ, никель, барій, мѣдь, цинкъ и водородъ. Такъ для всѣхъ 450 свѣтлыхъ линій желѣза найдены соотвѣтствующія темныя линіи въ солнечномъ спектрѣ. Поэтому выводы о составѣ солнца имѣютъ такую же, и даже болѣшую степень положительности, чѣмъ свойственно многимъ другимъ выводамъ человеческого познанія.

Изслѣдованія солнечнаго спектра разъяснили еще многія другія явленія на солнечной поверхности, и составляютъ цѣлую науку о солнечной метеорологіи. Такъ между прочимъ выяснено, что металлическая атмосфера солнца окружена еще водородной атмосферою; что въ этой атмосферѣ постоянно происходятъ урганы и штормы, и громадныя изверженія парообразныхъ массъ (подобныя вулканическимъ изверженіямъ на землѣ), простирающіяся на нѣсколько десятковъ тысячъ миль. Эти изверженія составляютъ такъ называемыя *протуберанцы*, прежде наблюдаемыя на краяхъ солнца только при полныхъ солнечныхъ затмѣніяхъ. Теперь же, помощію спектроскопа, онѣ могутъ быть наблюдаемы во всякое время и на всей поверхности солнца. Онѣ характеризуются

свѣтлыми спектральными линіями и состоятъ главнымъ образомъ изъ водорода. Охлаждаясь, изверженія образуютъ солнечныя пятна, уподобляемыя земнымъ облакамъ. Всѣ другія изслѣдованныя до сихъ поръ неподвижныя звѣзды имѣютъ строеніе подобное солнцу; онѣ также даютъ радужные спектры, перерѣзанные темными чертами, и поэтому состоятъ изъ накаленныхъ ядеръ, окруженныхъ парообразною атмосферою, разнаго состава. Такъ въ Алдебаранѣ (въ созвѣздіи тельца) обнаружено присутствіе водорода, натрія, магнія, кальція, желѣза, теллура, сурьмы, вѣсмута и ртути; а въ Сиріусѣ пока открыты только водородъ, натрій и магній. Составъ атмосферъ дозволяетъ судить намъ съ болѣшимъ вѣроятіемъ о стадіяхъ существованія, переживаемыхъ свѣтилами до окончательнаго ихъ угасанія.

Далѣе спектральный анализъ разъясняетъ также природу отдаленнѣйшихъ туманныхъ пятенъ. Нѣкоторыя изъ нихъ даютъ спектры подобныя неподвижнымъ звѣздамъ; при сильномъ увеличеніи они разлагаются на отдѣльныя звѣзды. Другія же туманныя пятна образуютъ спектры, состоящіе только изъ свѣтлыхъ линій. Они поэтому состоятъ изъ накаленныхъ парообразныхъ массъ и представляютъ то первоначальное состояніе сгущенной матеріи, которое предшествуетъ образованію солнечныхъ системъ.

## АЗБУЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

### А.

Абсорбциометръ 104.  
Агатъ 233.  
Азотилъ хлористый 197.  
Азотистая кислота 198.  
Азотистый ангидридъ 193.  
Азотная кислота 194.  
Азотный ангидридъ 197.  
Азотноватый ангидридъ 199.  
Азотъ 99.  
    » закись 204.  
    » двуокись 199.  
    » окись 201.  
    » хлористый 117.  
Алебастръ 315.  
Аллотропическія модификаціи 68, 89.  
Алмазъ 137.  
Алгаротовый порошокъ 134.  
Алюминаты 384.  
Алюминитъ 384.  
Алюминіевая бронза 381.  
Алюминіевые квасцы 385.  
Алюминій 377, 379.  
    » окись 382.  
    » гидратъ 383.  
    » серная соль 384.  
    » хлористый 381.  
Амальгамы 263.  
Амальгамація 356.  
Аметистъ 230.  
Аміантъ см. асбестъ.

Амміакъ 109.  
Амміачный процессъ 300.  
Аммоній 114.  
    » хлористый 305.  
    » угольная соль 306.  
    » сернистый 308.  
Аммоніевая амальгама 114, 305.  
Анализъ 4.  
Апатазъ 237.  
Ангидриды 170.  
Ангидридо-кислоты 157, 206, 233.  
Ангидридъ 315.  
Антихлоръ 298.  
Антозонъ 69.  
Антрацитъ 138.  
Апатиты 316.  
Аргентавъ 355.  
Аррагонитъ 317.  
Асбестъ 329.  
Атомы 47, 58, 156.  
Атомные вѣса 10, 156, 157.  
Атомные объемы 254.  
Атомная теплоемкость 256.  
Атомно-молекулярная теорія 49, 59.  
Атомность 159, 165, 249.  
Аураты 367.  
Аурипигментъ 216.  
Ацетиленъ 142.

### Б.

Барій 309.

Барій окись 321.  
» перекись 322.  
» сѣрная соль 322.  
» угольная соль 323.

Баукситъ 383.  
Бериллій 330.  
Бериллъ 330.  
Берлинская лазурь 431.  
Бертолетова соль 284.  
Бессемерованіе 422.  
Блескъ мѣдный 348.  
» свинцовый 373.  
» серебряный 362.  
» сурьмяный 220.

Болотный газъ 139.  
Болотная руда 427.  
Боръ 239.  
Борная кислота 241.  
Браунитъ 414.  
Бромъ 28.  
Бромоводородъ 38.  
Бромная кислота 175.  
Бромоватая 175.  
Бронза 355.  
» алюминіевая 381.  
Брукитъ 237.  
Бура 303.  
Бурый марганецъ 415.  
Бурый желѣзнякъ 427.  
Бѣленіе 28, 171, 181, 314, 315.  
Бѣлѣла постоянныя 323.  
» цинковая 332.  
» свинцовая 73.  
Бѣлѣлая известь 313.

## В.

Валластонитъ 318.  
Ванадій 135.  
Висмутъ 134, 374.  
Висмутовая кислота 375.  
Витеритъ 321.  
Вода 69.  
» кристаллизационная 73.  
» конституционная 328.  
» составъ ея 76.  
Водородъ 14.  
Водородное огниво 22.  
Водяной остатокъ 86.

Возстановленіе 64, 91.  
Воздухъ 101.  
Вольфрамъ 408.  
Вольфрамовая кислота 409.

## Г.

Гадолинитъ 395.  
Газометры 19.  
Газы 49.  
» выдѣленіе ихъ 17.  
» измѣреніе 105.  
» высушиваніе 17.  
» диффузія 107.  
Гальмей 331, 333.  
Гальванопластика 353.  
Галлій 390.  
Галоиды 24, 31.  
Галоидныя кислоты 36.  
Галоидо-водороды 33, 43.  
Гаусманитъ 412.  
Гидраты 65.  
» высшіе 252.  
» металловъ 265.

Гидрокиси 65.  
Гидроксилъ 86, 116.  
Гидроксиламинъ 116.  
Гипсъ 315.  
Глауберова соль 297.  
Глетъ 371.  
Глина 390.  
Глицій 330.  
Горѣніе 34, 62, 143.  
Горькая соль 327.  
Графитъ 137, 138.  
Гремучій газъ 63.  
Гремучее золото 367.  
» серебро 360.  
Гринокитъ 335.

## Д.

Діализъ 233, 384.  
Диморфизмъ 87.  
Диссоціація 75, 89, 130, 199.  
Диффузія газовъ 106.  
Доломитъ 317.  
Друммондовъ свѣтъ 63.  
Дыханіе 225.

## Ж.

Желѣзо 419, 420.  
» закись 424.  
» окись 419, 426.  
» хлорное 428.  
» хлористое 424.  
Желѣзный блескъ 426.  
» купоросъ 425.  
Желѣзнякъ бурый 427.  
» магнитный 427.  
» хромистый 399, 403.  
Желѣзная кислота 427.  
Желѣзисто-синеродист. соед. 438.  
Желѣзно-синеродист. соед. 431.

## З.

Закисы 266.  
Зелень Шеэле 354.  
» Гинье 400.  
Золото 345, 363.  
» хлорное 365.  
Золотая кислота 366.

## И.

Известь 311.  
Известка 311.  
Известь бѣлѣлая 313.  
Известковый шпатъ 317.  
Изомерія 68.  
Изоморфизмъ 260.  
Измурудъ 330.  
Индій 391.  
Иридій 433, 442.  
Исландскій шпатъ 317.  
Иттрий 395.

## І.

Іодъ 30.  
Іодистый азотъ 117.  
Іодная кислота 176.  
Іодоводородъ 39.

## К.

Кадмій 334.  
» окись 335.  
» сѣрная соль 335.  
» сѣрнистый 335.  
Калій 279.  
» азотная соль 286.  
» окись 281.  
» гидратъ 281.  
» хлористый 282.  
» хлорноватистая соль 285.  
» хлорноватая соль 284.  
» кремневая соль 289.  
» угольная соль 283.

Кали ѣдкое 281.  
Калиевая селитра 286.  
Каломель 343.  
Кальцій 309, 310.

» окись 311.  
» гидратъ 311.  
» сѣрная соль 315.  
» сѣрнистый 319.  
» фосфорная соль 316.  
» фтористый 313.  
» угольная соль 317.  
» хлористый 312.  
» реакція 323.

Каменная соль 293.  
Камерный процессъ 182.  
Камерные кристаллы 184, 201.  
Каолинъ 387.  
Карналитъ 282, 327.  
Кассіевъ пурпуръ 367.  
Каталитическія явленія 85.  
Кварцъ 30.  
Квасцовый камень 385.  
Квасцы 377.

» алюминіевые 385  
» желѣзные 428.  
» хромовые 400.

Кизеритъ 327.  
Киноварь 220, 342.  
Кислородъ 60.  
Кислоты 36, 64, 270.  
Коллоиды 333.  
Конституція см. строеніе.  
Конституционная вода 328.  
Кобальтъ 418, 433.

Кобальтіаковія соединенія 435.  
Кобальтовий ультрамаринъ 434.  
Корундъ 379, 382.  
Купоросъ желѣзный 425.  
    » мѣдный 352.  
    » цинковый 333.  
    » свинцовый 372.  
Купоросное масло 185.  
Купеллированіе 357.  
Купферниккель 436.  
Купферштейнъ 348, 356.  
Кремень 230.  
Кремній 143.  
    » водородистый 149.  
    » хлористый 150.  
Кремнеземъ 230.  
Кремневый ангидридъ 230.  
Кремневая кислота 231.  
Кремне-фторо-водородъ 152.  
Кріолитъ 300, 382.  
Кристаллизационная вода 73  
Кристаллоиды 233.

# Л.

Лазоревый камень 388.  
Лазурь 348.  
    » берлинская 431.  
Лампа Девн 147.  
Лантанъ 395.  
Латунь 355.  
Леблановскій процессъ 298.  
Лепидолитъ 304.  
Литій 304.  
Ляписъ 362.

# М.

Магніевая группа 324.  
Магнезитъ 329.  
Магнезія 326.  
    » бѣлая 329.  
Магній 325.  
    » окись 326.  
    » сѣрная соль 327.  
    » угольная соль 329.  
Магнитный желѣзнякъ 427.

Малахитъ 348.  
Манганитъ 412.  
Марша способъ 130.  
Марганецъ 411.  
    » бурый 412, 415  
    » закись 413.  
    » окись 414.  
    » перекись 417.  
Марганцовая кислота 416.  
Марганцовый шпатель 413.  
Маслородный газъ 142.  
Массикотъ 371.  
Мельхиоръ 433.  
Металесія 148.  
Металлы 4, 252.  
    » легкіе 255, 324.  
    » тяжелые 255, 446.  
    » щелочные 277.  
    » щелочно-земельные 309.

Металлоиды 4, 248.  
Метакислоты 193.  
Метанъ 139.  
Метафосфорная к. 209.  
Метасурьмяная кисл. 219.  
Молекулы 51, 56, 57, 156.  
    » элементовъ 60, 84, 88,  
        120, 133, 158, 334.  
Молекулярная теорія 49.  
Молибденъ 406.  
Молибденовая кислота 407.  
Мраморъ 318.  
Мышьякъ 127.  
    » бѣлый 213.  
    » сѣрный 216.  
Мышьяковая кислота 215.  
Мышьяковистый ангидридъ 215.  
Мышьяковистый водородъ 129.  
Мѣдь 345, 348.  
    » закись 350.  
    » окись 352.  
Мѣдный купоросъ 353.  
Мѣль 310, 318.

# Н.

Нашатырь 305.  
Нашатырный спиртъ 112.  
Натрій 291.

Натрій гидратъ 293.  
    » окись 292.  
    » азотная соль 301.  
    » борная соль 303.  
    » кремневая соль 303.  
    » сѣрная соль 295.  
    » сѣрноватистая соль 297.  
    » фосфорная соли 301.  
    » угольная соль 298.  
Натръ ждкій 293.  
Недокиси 267.  
Неопредѣленные соединенія 73,  
    262.  
Никкель 419, 436.  
Ніобій 135.  
Нордгаузенская кислота 182.

# О.

Озонъ 65.  
Обманка цинковая 331, 333.  
Окисленіе 64, 180.  
Окиси 266.  
Окислы 64, 264.  
    » соляные 250.  
    » металлоъ 264.  
Олово 153.  
    » закись 234.  
    » окись 235.  
    » хлористое 155.  
    » хлорное 154.  
    » сѣрнистое 236.  
Оловянная кислота 234.  
Опаль 233.  
Органическія соединенія 139.  
Ортокислоты 193, 215.  
Осмій 438, 441.  
Осмійевый ангидридъ 442.  
Осмій-придїй 440.  
Основаніе 37.  
Остеолиты 316.  
Охра 427.

# П.

Палладій 438, 443.  
Паи см. атомы.

Паттинсованіе 357.  
Пассивность желѣза 424.  
Періодичность элементовъ 243  
Перекисы 266.  
Перекись водорода 81.  
Платина 445.  
    » губчатая 22, 63, 179, 445.  
Плавиковый шпатель 313.  
Плавиковая кислота 43.  
Плотность газовъ 49, 58.  
Плотность паровъ 88, 120, 127.  
Пироселенъ 415.  
Пирокислоты 207, 238.  
Пирофосфорная кислота 209.  
Пиротурьмяная кислота 219.  
Поваренная соль 236.  
Подлуксъ 291.  
Полевой шпатель 387.  
Поликислоты см. пирокислоты  
Порохъ 287.  
    » бѣлый 287.  
Поташъ 288.  
Препаратная соль 236.  
Преципитатъ 340.  
Приборъ Карре 112.  
    » Киппа 17.  
Простыя тѣла 4.  
Пудлингованіе 422.

# Р.

Радикалы кислотные 171.  
Раскисленіе 64, 180.  
Растворы 72.  
    » пересыщенные 296.  
Реальгаръ 216.  
Родій 438, 442.  
Ртуть 337.  
    » закись 342, 343.  
    » окись 341.  
Руды 331.  
Рубидій 291.  
Рубинъ 379, 382.  
Рутеній 438, 441.  
Рутиль 237.

**С.**

Сассолинъ 242.  
Сафиръ 379, 382.  
Свинецъ 368.  
    » окись 370.  
    » перекись 370.  
    » сѣрная соль 372.  
    » угольная соль 373.  
Свинцовое дерево 369.  
Свинцовыя бѣла 373.  
Свинцовый купоросъ 372.  
Свѣтлѣйшій газъ 143.  
Селенъ 96.  
Селенистая кислота 191.  
Селеновая кислота 192.  
Селитра калиевая 285.  
    » чилийская 301.  
Серебро 345, 356.  
    » окись 358.  
    » хлористое 360.  
    » азотная соль 361.  
Серебрение 362.  
Серпентинъ 329.  
Силикаты 338.  
Сильвинъ 282.  
Синеродъ 229.  
Синильная кислота 230.  
Синильныя соли 430.  
Синькали 430.  
Синь Тенара 431.  
Синтезъ 4.  
Скандій 248.  
Слюда 387.  
Смарагдъ 30.  
Смоляная руда 409.  
Сода 299.  
Соли 36, 172, 267.  
    » двойныя 269.  
Соединенія неопредѣленныя 72, 262.  
Состояніе выдѣленія 28, 57.  
Спектральный анализъ 448.  
Сплавы 262.  
Сродство химическое 7.  
    » количественное 160.  
Сталь 420, 421.  
    » вольфрамовая 409.

Станіоль 154.  
Стасфуртскія соли 282, 327.  
Стекло 318.  
    » растворимое 289, 303.  
Стронцій 309, 320.  
Стразь 319.  
Строеніе химическое 159, 164.  
Сулема 340.  
Сульфиды, группа 189.  
Сульфосоли 216, 217.  
Сульфуриль 180.  
Суперфосфатъ 317.  
Сурикъ 371.  
Сурьма 132.  
    » водородистая 133.  
    » хлористая 133.  
    » окись 218.  
    » сѣрнистая 220.  
Сурьмяная кислота 219.  
Сурьмяный ангидридъ 219.  
    » блескъ 220.  
Сѣра 86.  
    » хлористая 94.  
Сѣрная кислота 182.  
    » дѣйствующая 187.  
Сѣрнистая кислота 181.  
Сѣрнистый ангидридъ 178.  
Сѣрный ангидридъ 182.  
Сѣрноватистая кислота 189.  
Сѣрная печень 290.  
Сѣрководородъ 90.  
Сѣроуглеродъ 228.  
Сѣроугольная кислота 229.

**Т.**

Таллій 392.  
Талькъ 329.  
Танталъ 135.  
Теллуръ 97.  
Тербій 10.  
Теплоемкость 70, 254.  
Теплотные пал 256.  
Типографскій металлъ 369.  
Тѣны соединеній 337, 347.  
Титанъ 237.  
Титанистый желѣзнякъ 238.  
Тіониль хлористый 181.

Тіоновыя кислоты 189.  
Томбакъ 355.  
Торій 239.  
Трифилинь 304.  
Тунгстенъ 408.  
Тяжелый шпатель 321.

**У.**

Угаръ 227.  
Углеродъ 187.  
    » водородистый 139.  
    » хлористый 148.  
    » сѣрнистый 228.  
Угольный ангидридъ 222.  
Угольная кислота 226.  
Удѣльные вѣса газовъ 49, 58.  
Удѣльные вѣса металловъ 253.  
Ультрамаринъ 387.  
    » кобальтовый 434.  
Упругость паровъ 71.  
Уранъ 409.  
Уранаты 409.

**Ф.**

Фарфоръ 387.  
Фаянсъ 387.  
Флинтъ-гласъ 319, 449.  
Фосфоръ 118.  
    » водородистый 122.  
    » хлористый 124.  
    » сѣрнистый 212.  
Фосфористая кислота 207.  
Фосфористый ангидридъ 208.  
Фосфорная кислота 208.  
Фосфорный ангидридъ 210.  
Фосфорноватистая кислота 206.  
Фосфориты 316.  
Фотографія 361.  
Фторъ 31.  
Фтороводородъ 41.  
Фтористый кремній 151.

**Х.**

Хальцедонъ 233.  
Химическая энергія 7.  
Химическое сродство 7.  
Хлоръ 24.  
Хлорангидриды 189, 211.  
Хлористая сѣра 94.  
Хлористый азотъ 117.  
    » фосфоръ 124.  
    » углеродъ 148.  
Хлора, окись 171.  
Хлороводородъ 33.  
Хлорокись фосфора 126.  
Хлористая кислота 172.  
Хлорноватая окись 173.  
    » кислота 173.  
Хлорноватистая кислота 171.  
Хлорная кислота 174.  
Хромъ 397.  
    » хлорный 398.  
    » окись 399.  
    » сѣрная соль 400.  
Хромовая кислота 401.  
    » соли 400.  
Хромовые квасцы 400.  
Хромистый желѣзнякъ 397, 404.  
Хромикъ 403.  
Хризоберилъ 384.

**Ц.**

Царская водка 197.  
Цезій 291.  
Целестинъ 320.  
Цементъ воздушный 312.  
    » гидравлическій 312.  
Церій 395.  
Цинкъ 331.  
    » хлористый 332.  
    » угольная соль 333.  
    » сѣрнистый 333.  
Цинковая обманка 331, 333.  
    » пыль 331.  
Цинковый шпатель 333.  
    » купоросъ 333.

Цирконій 238.  
Цирконъ 238.

Ч.

Частица см. молекула.  
Чугунъ 420.

Ш.

Шезлитъ 408.  
Шлиппова соль 220.  
Шмальта 435.  
Шпатель известковый 317.  
    » магнезійевый 329.  
    » марганцовый 414.  
    » плавиковый 313.  
    » полевой 387.  
    » тяжелый 322.  
Шпинель 384.

Б.

Бдкія щелочи 277.  
Бдкій натръ 293.  
Бдкое кали 281.

Э.

Эвдіометръ 71.  
Эквиваленты 162.  
Электролизъ солей 271.  
Элементы 4.  
    » таблица ихъ 10, 244.  
    » періодическая система 243, 247.  
    классификація 12, 243.  
Эмали 319.  
Эрбій 395.  
Этанъ 141.  
Этиленъ 142.  
Этилъ водородистый 141.

ВАЖНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ.

страни.	строка	напечатано	слѣдуетъ.
84	9 снизу	$= \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$	$= \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$
106	15 снизу	По заказу	По закону
176	5 снизу	$5\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2\text{O}$